



Nanofils ferromagnétiques auto-assemblés en matrice d'oxyde : croissance, épitaxie verticale et propriétés magnétiques

Vivien Schuler

► To cite this version:

Vivien Schuler. Nanofils ferromagnétiques auto-assemblés en matrice d'oxyde : croissance, épitaxie verticale et propriétés magnétiques. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066263 . tel-01241227

HAL Id: tel-01241227

<https://theses.hal.science/tel-01241227>

Submitted on 10 Dec 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Pierre et Marie Curie

École doctorale 397

Physique et Chimie des Matériaux

Institut des Nanosciences de Paris

Nanofils ferromagnétiques auto-assemblés en matrice d'oxyde : croissance, épitaxie verticale et propriétés magnétiques

Par Vivien SCHULER

Thèse de doctorat de Physique

Dirigée par Franck VIDAL et Yunlin ZHENG

Composition du jury,

M. MONTAIGNE François,	Professeur,	rapporteur
M. REPAIN Vincent,	Professeur,	rapporteur
M. MENGUY Nicolas,	Professeur,	examineur
Mme MOTTET Christine,	Directrice de recherche,	examinatrice
M. ZHENG Yunlin,	Chargé de recherche,	directeur de thèse
M. VIDAL Franck,	Maître de conférences,	co-directeur de thèse

Vivien SCHULER

Nanofils ferromagnétiques auto-assemblés en matrice d'oxyde : croissance, épitaxie verticale et propriétés magnétiques

Cette thèse présente l'élaboration et l'étude de nanofils ferromagnétiques de cobalt, nickel et d'alliages cobalt-nickel épitaxiés en matrice de titanate de strontium et de baryum. Les fils sont élaborés par auto-assemblage lors de dépôts séquentiels par ablation laser pulsé. Tout d'abord, les paramètres de croissance permettant de contrôler le diamètre des fils et leur densité sont mis en évidence en modélisant la croissance de l'hétéro-structure par simulations Monte-Carlo cinétique. Ensuite, on montre que les fils sont dilatés axialement et relaxés radialement. L'origine de l'état dilaté est expliquée en adaptant le modèle de Frenkel-Kontorova à notre situation et les inhomogénéités de déformation des nanofils sont décrites en analysant des cartographies de l'espace réciproque. La dilatation crée une anisotropie magnétique, par couplage magnéto-élastique, qui, dans le cas du nickel, peut compenser l'anisotropie de forme des fils. Enfin, pour des fils de $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$ de diamètre supérieur à quatre nanomètres, la température de blocage de l'assemblée de fils est supérieure à la température ambiante et la barrière d'énergie du renversement magnétique est de l'ordre d'un électronvolt, ce qui est intéressant pour d'éventuelles applications, par exemple en enregistrement de données.

Self-assembled ferromagnetic nanowires embedded in an oxyde matrix: growth mechanisms, vertical epitaxy and magnetic properties

In this PhD thesis, we study the growth and the properties of ferromagnetic nanowires made of cobalt, nickel and cobalt-nickel, embedded in a matrix made of strontium and baryum titanate. The nanowires are grown taking advantage of self-assembly processes occurring during sequential pulsed laser deposition. First, we model the growth with a kinetic Monte-Carlo code to highlight the parameters that control the diameter and the density of the nanowires. Then, it is shown that the nanowires are strained along their axis, and relaxed perpendicular to it. The origin of the strained state is explained in the framework of the Frenkel-Kontorova model, and its inhomogeneities are described through analysis of mappings of the reciprocal space. Furthermore, it is shown that the strain is high enough to shift the magnetic easy axis of the nickel nanowires, through magneto-elastic coupling. Finally, for $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$ nanowires with a diameter greater than four nanometers, the blocking temperature of the assembly is above room temperature and the energy barrier for the magnetic reversal of the nanowires is of the order of one electronvolt. This is interesting for potential applications in data storage, for example.

Remerciements

J'ai effectué mes recherches à l'Institut des NanoSciences de Paris et je souhaite remercier ses directeurs successifs, Bernard Perrin et Christophe Testelin, de m'avoir accueilli. Par ailleurs, je remercie Max Marangolo de m'avoir accueilli dans l'équipe *Croissance et propriétés de systèmes hybrides en couches minces*.

Je tiens à remercier mes directeurs de thèse, Franck Vidal et Yunlin Zheng, d'avoir accepté de diriger cette thèse. Merci pour votre disponibilité tout au long de ces trois ans. Vous m'avez beaucoup appris, à la fois sur le plan scientifique et sur le fonctionnement de la recherche académique.

Je souhaite remercier les membres de mon jury de thèse, qui ont accepté d'évaluer mon travail. Je remercie tout d'abord François Montaigne et Vincent Repain, pour avoir accepté d'être rapporteur et pour leurs critiques pertinentes. Je remercie aussi Nicolas Menguy, qui a accepté d'être président du jury, et Christine Mottet, pour sa gentillesse et ses nombreux commentaires constructifs.

Au cours de cette thèse, j'ai eu l'occasion de collaborer avec de nombreux scientifiques, à l'INSP et à l'extérieur. Je souhaite ici remercier ces personnes, sans qui je n'aurais pas pu réaliser le travail que je présente ici. Tout d'abord, je tiens à remercier Dominique Demaille pour avoir assuré le fonctionnement du bâti d'ablation laser, élément indispensable de cette thèse, et pour ses images de microscopie électronique en transmission. Je remercie Francisco Bonilla, qui m'a aidé au cours des premiers mois de ma thèse alors qu'il finissait la sienne. Je remercie Sarah Hidki pour son travail au service de diffraction des rayons x et son extrême gentillesse. J'adresse mes remerciements à Francis Breton et Stéphane Chenot pour le support technique pour les bâtis d'ablation laser. Je remercie aussi Yannick Klein et Yanling Li pour le fonctionnement des magnétomètres. Je tiens à remercier Jacek Goniakowski d'avoir assuré son rôle de parrain, même avant de l'avoir été officiellement. Je remercie Jean-Noël Aqua pour les discussions sur les mécanismes de croissance. J'adresse mes remerciements à Philippe Saintavit, Amélie Juhin et Marie-Anne Arrio pour leur compréhension. Un grand merci à Julian Milano pour sa gentillesse et son aide pour les mesures de FMR. Je lui dois la réussite de mon séjour en Argentine. Merci aussi à Marianna Barturen, pour son accueil à Bariloche. Je remercie Alessandro Coati, Michel Sauvage, Yves Garreau et Alina Vlad pour leur accueil sur la ligne SixS de SOLEIL et pour leur confiance. Je tiens à remercier Emiliano Fonda et Anastasiia Novikova pour les mesures d'absorption X sur la ligne SAMBA du synchrotron SOLEIL.

Merci à tous les doctorants, post-doctorants et stagiaires de l'INSP ! Grâce à vous, mon travail de thèse a eu une dimension plus humaine. Les repas du jeudi midi et les pots

doctorants vont me manquer. Je remercie aussi mes amis qui m'ont permis de me changer les idées, ce qui est indispensable au cours des trois années de thèse. Je tiens à remercier ma famille, qui m'a soutenu tout au long de mes études.

Enfin, et plus que tout, merci Élise. Ton soutien est très important pour moi. Cette thèse n'aurait pas pu se passer aussi bien si tu n'avais pas été là.

Table des matières

Résumé	iii
Abstract	iii
Acknowledgements	v
Table des matières	vii
1 Nanofils métalliques auto-assemblés en matrice d'oxyde	1
I Nanofils ferromagnétiques	1
I.1 Contexte de l'étude	1
I.2 Élaboration de nanofils	2
I.3 Auto-assemblage en épitaxie verticale	4
II Nanofils métalliques épitaxiés en matrice d'oxyde	5
II.1 Présentation	5
II.2 Croissance des nanofils en matrice	8
II.3 Propriétés structurales	11
II.4 Propriétés magnétiques	13
II.5 Problématiques	14
2 Mécanismes de croissance des nanofils en matrice	17
I Croissance séquentielle des nanofils en matrice	17
I.1 Caractère séquentiel de la croissance	17
I.2 Croissance par ablation laser pulsé et croissance à plusieurs espèces	24
II Algorithme de Monte-Carlo cinétique	25
II.1 Présentation du Monte-Carlo cinétique	25
II.2 Constantes de vitesses	28
II.3 Modélisation de la croissance par ablation laser	29
II.4 Calcul des énergies de barrière	32
II.5 D'un point de vue technique	37
II.6 Bilan	38
III Simulations de la croissance de nanofils en matrice	38
III.1 Croissance de nanofils	38
III.2 Comparaison à l'expérience	44
III.3 Intérêt de la croissance séquentielle	51
IV Conclusion	52
3 États de déformation des nanofils	55

I	Mise en évidence des déformations	55
I.1	Déformations dans les nanostructures verticales : état de l'art . . .	55
I.2	Convention de notation	56
I.3	Constats expérimentaux	56
I.4	Dilatation thermique	61
I.5	Épitaxie par domaine et relaxation	61
II	Modèle unidimensionnel : modèle de Frenkel-Kontorova	63
II.1	Modélisation du système	63
II.2	Étude	66
II.2.1	Recherche d'un minimum d'énergie du système	66
II.2.2	Prise en compte de la croissance	71
III	Inhomogénéités du champ de déformation	75
III.1	Mise en évidence des inhomogénéités	75
III.2	Mesures expérimentales	77
III.3	Intensité diffractée par un cristal	80
III.4	Modèle du nanofil texturé	81
III.5	Modèle du gradient de déformation	84
III.6	Discussion	89
IV	Conclusion	92
4	Propriétés magnétiques des nanofils	95
I	Description des caractéristiques magnétiques des nanofils	95
I.1	Nanomagnétisme et nanofils : état de l'art	95
I.2	Comportement magnétique d'un nanofil	96
I.3	Assemblée de nanofils	103
I.4	Température de blocage	106
I.5	Conclusion	107
II	Contrôle de l'anisotropie magnétique du système	107
II.1	Nanofils de nickel	107
II.2	Nanofils d'alliages cobalt-nickel	113
II.3	Nanofils d'alliage $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$	117
III	Conclusion	125
5	Bilan de l'étude et perspectives	127
I	Bilan de l'étude	127
II	Perspectives	129
II.1	Structuration axiale	129
II.2	Nouveaux matériaux	130
A	Techniques expérimentales	133
I	Ablation laser pulsé	133
II	Diffraction des rayons X	134
III	Microscopie électronique en transmission	136
IV	Magnétométrie	139
IV.1	Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)	139
IV.2	Résonance ferromagnétique	140

B	Intensité diffractée dans le modèle du gradient de déformation	143
I	Fonction d'autocorrélation du cristal	143
II	Prise en compte de la dimension finie des nanofils	146
III	Passage dans l'espace réciproque	147
IV	Ajustement des données	148
C	Champ moyen dipolaire d'une assemblée de nanofils	149
I	Calcul du champ magnétique généré dans son plan médian par un cylindre uniformément aimanté	149
I.1	Mise en équation	149
I.2	Calcul des intégrales	151
I.3	Bilan	155
II	Calcul du champ moyen dipolaire	156
	Bibliographie	159

1

Nanofils métalliques auto-assemblés en matrice d'oxyde

I Nanofils ferromagnétiques

I.1 Contexte de l'étude

Dans les disques durs actuels, l'enregistrement des données se fait sous forme magnétique dans un film mince constitué de grains ferromagnétiques. Chaque bit d'information est enregistré dans un domaine constitué de plusieurs grains, l'aimantation pointant dans la direction hors plan, vers le haut ou vers le bas selon la valeur du bit (voir la figure 1.1 pour une représentation schématique). Cependant, il a été montré que la densité d'informations ne peut pas dépasser $1\text{Tbit}/\text{in}^2$ avec cette technologie [1]. En effet, au delà, la dimension d'un bit d'information est inférieure à la dimension d'un grain ferromagnétique, soit dix nanomètres environ. Pour dépasser cette limite, il faut se tourner vers des matériaux nano-structurés, pour lesquels un bit d'information est enregistré dans une particule ferromagnétique unique. On peut envisager d'utiliser des nanofils ferromagnétiques comme particule unique. En effet, ce sont des objets de grand rapport d'aspect. Ils présentent donc une anisotropie magnétique de forme élevée, ce qui signifie que l'aimantation tend à s'aligner le long de leur axe. On peut obtenir deux états stables, un

état d'aimantation vers le haut et un état d'aimantation vers le bas. Un tel objet bistable pourrait donc bien servir de base dans des dispositifs de stockage de données de haute capacité.

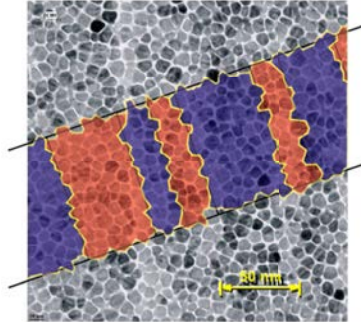


FIGURE 1.1: Représentation schématique d'un matériau magnétique utilisé dans les disques durs. Image issue de [2].

En conséquence, les nanofils ferromagnétiques ont fait l'objet d'intenses recherches au cours des dernières années [3–27]. Le champ d'utilisation des nanofils ne se limite pas au seul cadre du stockage de données. En effet, ils ont été proposés comme piste de propagation de parois de domaines dans des dispositifs de type *racetrack memory* [28, 29]. Dans ces dispositifs, l'information est enregistrée sous forme de parois de domaines magnétiques que l'on fait propager dans des pistes afin de les lire et de les modifier. Enfin, on trouve une autre application potentielle de ces objets dans le domaine de la synthèse de milieux magnétiques durs, c'est-à-dire possédant des champs coercitifs élevés [30–32]. Cependant, les applications éventuelles ne sont que des perspectives pour l'instant. Les nanofils sont aussi des systèmes modèles pour conduire des études fondamentales de magnétisme. Par exemple, il est possible d'évaluer l'influence du couplage dipolaire magnétique entre les fils sur les propriétés magnétiques de l'assemblée [25, 26]. Des études de compétitions d'anisotropies magnétiques peuvent être menées sur des nanofils [3, 5–13]. Citons encore des études sur l'influence de la réduction de la dimensionnalité sur le ferromagnétisme et la modification de la température de Curie [33, 34].

I.2 Élaboration de nanofils

La technique couramment utilisée pour élaborer des nanofils ferromagnétiques est l'électrodéposition en gabarit. Dans cette technique, un gabarit d'alumine poreuse est conçu par anodisation. L'anodisation de l'alumine est un procédé qui permet d'obtenir des pores de dix à quelques centaines de nanomètres de diamètre. Ce procédé est connu depuis longtemps. Dès le milieu des années 1970, il a été utilisé pour obtenir des assemblées de colonnes ferromagnétiques en électro-déposant du nickel, du cobalt ou des alliages dans les pores d'alumine [35]. Au milieu des années 1990, le procédé d'anodisation

a été amélioré [36]. Il a alors été possible d'obtenir, avec deux anodisations successives, des pores de diamètre et d'inter-distance bien contrôlés, auto-organisés avec un arrangement hexagonal. On a alors pu produire des assemblées de fils ferromagnétiques bien ordonnées, de longueur supérieure au micromètre. Il est possible de produire des nanofils de nombreux matériaux, comme par exemple Co, Ni, CoNi [37], Fe [38], FeNi [39], FePt, CoPt [40] ou CoPb [41]. Il est aussi possible de former des multicouches [42]. Ces échantillons ont été propices au développement d'études fondamentales de nanomagnétisme depuis la fin des années 1990 [3, 4, 8–10, 12, 19, 23, 37]. Cependant, les nanofils produits par électro-déposition dans les gabarits poreux ont des limites. En particulier, la densité de fils est élevée et difficile à contrôler indépendamment du diamètre, ce qui induit un fort couplage dipolaire. La technique d'élaboration a été améliorée au fil des années, en particulier pour compenser cette limite [43]. Cependant, il est difficile de diminuer le diamètre en dessous de dix nanomètres. Enfin, les fils sont polycristallins et leur intégration épitaxiale est difficile.

Il existe des techniques alternatives pour produire des nanofils. Une technique proche de celle évoquée précédemment utilise des gabarits poreux faits de co-polymères [44]. Récemment, une technique impliquant synthèse organo-métallique en solution et épitaxie sur un substrat d'orientation cristallographique contrôlée en contact avec la solution a été proposée [45]. Elle permet d'obtenir des nanofils de cobalt de petit diamètre, de l'ordre de cinq nanomètres, épitaxiés sur une couche de platine. Il est aussi possible de faire croître des nanofils par dépôt induit par faisceau d'électron focalisé (FEBID, de l'anglais *Focused Electron-Beam-Induced Deposition*) [46, 47]. Un faisceau d'électrons est focalisé en solution, faisant cristalliser localement du cobalt présent sous forme organo-métallique. Cette technique présente l'intérêt de pouvoir élaborer des fils avec des formes originales, ce qui peut être intéressant pour des études fondamentales, liées à la propagation de parois de domaines par exemple. Signalons également la possibilité de synthétiser des réseaux de nanofils planaires par dépôt en incidence rasante sur des gabarits de surfaces ondulées [48, 49].

Enfin, des nanofils en matrice peuvent être élaborés par auto-assemblage. En 1999, des nanofils de cobalt en matrice d'or ont été formés de cette manière [50]. Par la suite, des couches de germanium contenant des nanocolonnes ferromagnétiques riches en manganèse ont été fabriquées [51]. Au cours de cette thèse, nous avons mis en œuvre une technique de croissance impliquant le même type de mécanismes d'auto-assemblage pour concevoir des hétéro-structures en épitaxie verticale.

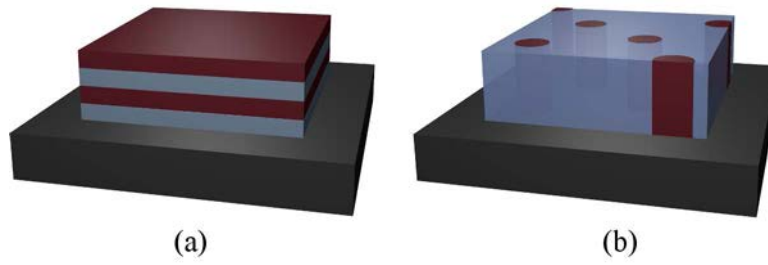


FIGURE 1.2: Représentation schématique d'une hétéro-épitaxie plane (a) et d'une hétéro-épitaxie verticale (b).

I.3 Auto-assemblage en épitaxie verticale

Les structures hétéro-épitaxiales sont habituellement élaborées sous forme de multicouches (voir figure 1.2(a)). Les interfaces impliquées sont planes. Les techniques de croissance, bien maîtrisées, permettent de contrôler précisément la composition et les dimensions des différentes couches. En comparaison, la croissance d'hétéro-structures verticales, dont un schéma est présenté figure 1.2(b), en est à ses débuts. Ces structures présentent plusieurs intérêts. Tout d'abord, une seule étape de croissance est nécessaire pour élaborer un matériau nanostructuré. Ensuite, l'interface entre les deux matériaux est verticale, ce qui permet d'exploiter différemment les couplages à l'interface. La première hétéro-structure verticale étudiée était constituée de colonnes de CoFe_2O_4 dans une matrice de BaTiO_3 [52]. Un fort couplage des propriétés des deux matériaux avait été démontré. Par la suite, d'autres types de matériaux ont été utilisés, comme CoFe_2O_4 dans BiFeO_3 [53, 54], NiFe_2O_4 dans BaTiO_3 [55], NiFe_2O_4 dans BiFeO_3 [56], CoFe_2O_4 dans PbTiO_3 [57], Mn_3O_4 dans $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [58], ZnO dans $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [59, 60], Sm_2O_3 dans BiFeO_3 [61, 62], NaNbO_3 dans Nb_2O_5 [63]. Pour toutes ces hétérostructures, les colonnes sont déformées. Nous y reviendrons plus en détails dans le chapitre 3.

L'utilisation des hétérostructures verticales a été envisagée pour des applications diverses. La première est liée au stockage de données, chaque colonne pouvant enregistrer un bit d'information. Dans cette optique, il est possible d'ordonner régulièrement les colonnes [64, 65]. Le retournement magnétique des nanocolonnes par application d'un champ électrique sur la matrice ferroélectrique a été démontré [53, 66], ce qui ouvre la possibilité de contrôler électriquement le stockage magnétique. Par ailleurs, les structures ZnO dans $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ présentent une magnéto-résistance à bas champ ajustable en fonction des conditions de croissance [60]. Les courants de fuite de BiFeO_3 sont réduits lorsqu'on y introduit des colonnes de Sm_2O_3 [62]. Une hétérostructure verticale a été déposée sur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ afin de créer artificiellement des points de *pinning* magnétiques [67]. Des nanostructures verticales à grande conductivité ionique pourraient être utilisées

comme électrolytes dans des piles à combustibles [68]. Très récemment, le comportement mémorésistif des nanocolonnes NaNbO_3 dans Nb_2O_5 a été mis en évidence [63].

Enfin, on peut élaborer des nanofils métalliques en matrice d'oxyde par la même technique [5, 69–72]. C'est le sujet d'étude du groupe dans lequel ce travail a été conduit.

II Nanofils métalliques épitaxiés en matrice d'oxyde

II.1 Présentation

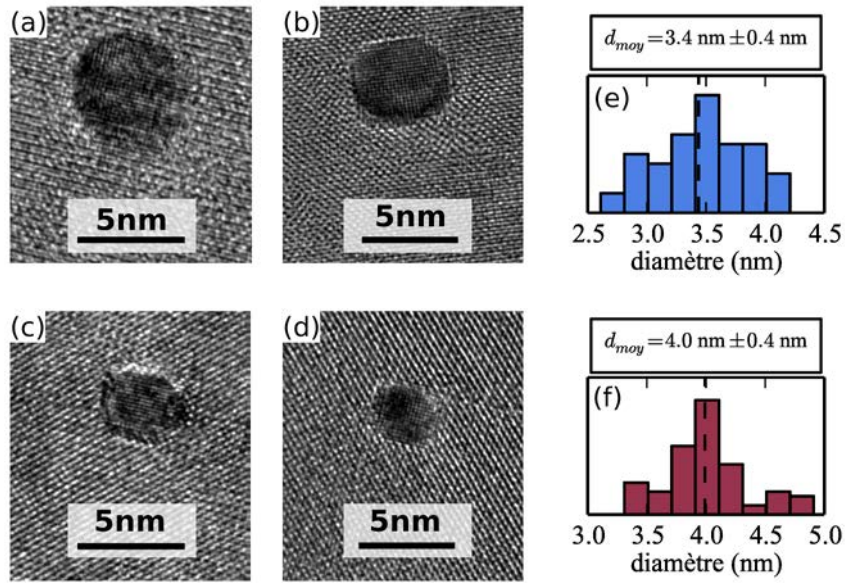


FIGURE 1.3: Images en microscopie électronique en transmission (TEM) en haute résolution de nanofils de quatre échantillons (a-d) et histogramme montrant la dispersion de diamètre pour deux échantillons (e-f). (a) Nanofil d'alliage $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$ en matrice de titanate de strontium et de baryum. (b) Nanofil d'alliage $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}$ en matrice de titanate de strontium et de baryum. (c) Nanofil de nickel en matrice de titanate de strontium et de baryum. (d) Nanofil d'alliage $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}$ en matrice de titanate de strontium et de baryum. (e) Histogramme des valeurs de diamètre de fils d'un échantillon constitué de nanofils d'alliage $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}$ en matrice de titanate de strontium et de baryum. (f) Histogramme des valeurs de diamètre de fils d'un échantillon constitué de nanofils d'alliage $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}$ en matrice de titanate de strontium et de baryum. Les valeurs présentées en histogramme sont obtenues par des mesures sur plusieurs images TEM telles que celle représentée figure 1.4

Des hétéro-structures verticales constituées de nanofils métalliques, de cobalt, de nickel, ou d'alliage cobalt-nickel, en matrice de titanate de strontium et de baryum ($\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$) ou de cériine ont été étudiées au cours de cette thèse. Les échantillons à base de matrice de cériine présentés dans ce manuscrit ont été élaborés avant le début de la thèse. Tous les échantillons avec matrice de titanate de strontium et de baryum l'ont été pendant. C'est la première fois que le titanate de strontium et de baryum est utilisée comme matrice pour des fils auto-assemblés métalliques. Des images de microscopie électronique en

transmission (abrégé TEM par la suite) d'un échantillon de nanofils de nickel et de divers alliages nickel-cobalt dans une matrice titanate de strontium et de baryum sont présentées figure 1.3. Ce sont des vues planes des nanofils. Ces images permettent de donner les dimensions caractéristiques des échantillons que nous étudions. Selon les échantillons, les fils mesurent entre deux et sept nanomètres de diamètre. Cette technique permet d'obtenir des diamètres inférieurs à ce qu'il est possible de faire en électrodéposition par exemple. La valeur moyenne de diamètre d'un échantillon est fixée par les conditions de croissance, nous y reviendrons au chapitre 2. La dispersion en taille autour de la valeur moyenne est de l'ordre de 20%, comme suggéré par les histogrammes figures 1.3(e) et (f).

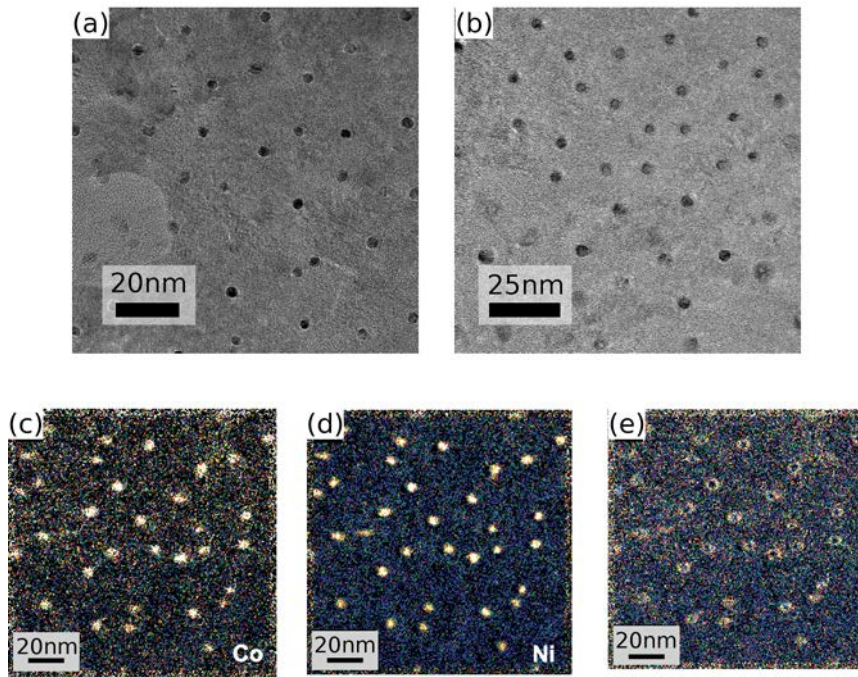


FIGURE 1.4: (a) et (b) Images HRTEM en vue plane de nanofils de deux échantillons (a) Nanofils d'alliage $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}$ en matrice de titanate de strontium et de baryum. (b) Nanofils d'alliage $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}$ en matrice de titanate de strontium et de baryum. (c), (d) et (e) : Images EFTEM en vue plane d'un échantillon de nanofils d'alliage $\text{Co}_{0.32}\text{Ni}_{0.68}$ en matrice de cérine. (c) Image EFTEM aux seuils L du cobalt. (d) Image EFTEM aux seuils L du nickel. (e) Différence entre les deux images (c) et (d).

Les figures 1.4(a) et (b) montrent des vues planes plus larges des nanofils, pour deux échantillons. Les nanofils sont distants de 10 à 40 nm, ce qui donne des densités de l'ordre de 10^{12} nanofils par pouce². Les images aux seuils L du cobalt et du nickel mesurées sur un échantillon d'alliage cobalt-nickel dans une matrice de cérine (figures 1.4(c), (d) et (e)) montrent que les deux espèces sont présentes dans tous les fils. Cela confirme la formation d'alliages. Il est difficile d'obtenir des images aux seuils L avec la matrice de titanate de strontium et de baryum, car les seuils $L_{2,3}$ du cobalt et les seuils $M_{4,5}$ du baryum sont très proches.

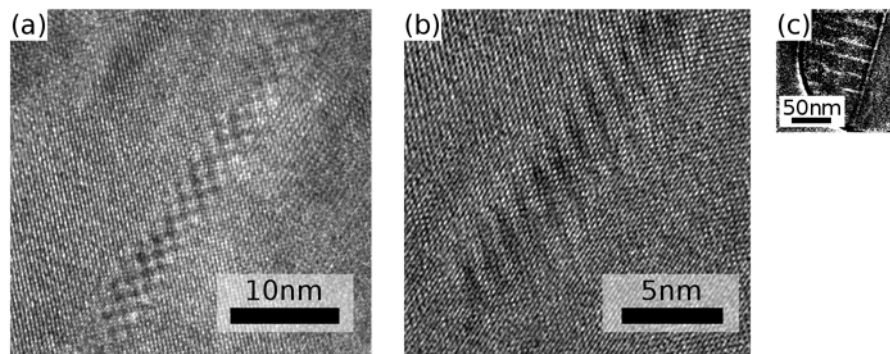


FIGURE 1.5: Images TEM en section transverse de nanofils de nickel en matrice de titanate de strontium et de baryum. (a-b) Images HRTEM d'un fil. (c) Images EFTEM aux seuils L du nickel.

La figure 1.5 montre des sections transverses de nanofils de nickel en matrice de titanate de strontium et de baryum. Ce que l'on voit sur les images en haute résolution (images (a) et (b)) est le moiré provoqué par la superposition des deux réseaux cristallins. Comme le suggère l'image aux seuils L du nickel (image (c)), les fils traversent toute la couche déposée. Leur longueur est donc limitée uniquement par l'épaisseur du film mince. Dans notre cas, cela fait entre 100 nm et 200 nm, selon les échantillons. Les fils ont donc un rapport d'aspect compris entre 25 et 50.

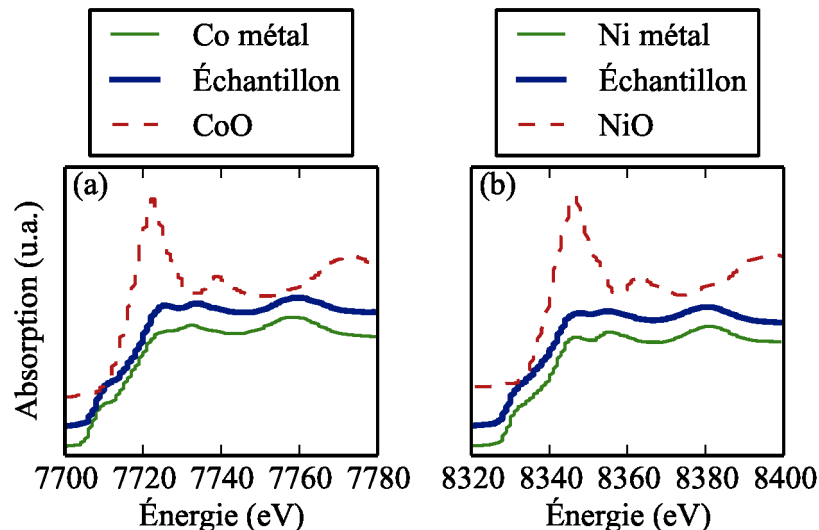


FIGURE 1.6: Spectres d'absorption X aux seuils K du cobalt (a) et du nickel (b) ont été mesurés sur un échantillon de $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$ dans une matrice de $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{TiO}_3$. Les courbes sont comparées à des spectres de référence de cobalt métallique, d'oxyde de cobalt, de nickel métallique et d'oxyde de nickel. Les mesures ont été réalisées sur la ligne SAMBA du synchrotron SOLEIL.

Des mesures d'absorption X aux seuils K du cobalt et du nickel ont été conduites sur un échantillon de nanofils de $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$ dans une matrice de $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{TiO}_3$ (voir figure 1.6). Elles ont été faites sur la ligne SAMBA du synchrotron SOLEIL. Elles confirment

le caractère métallique des nanofils et montrent aussi qu'il n'y pas de cobalt ou de nickel dilué dans la matrice.

II.2 Croissance des nanofils en matrice

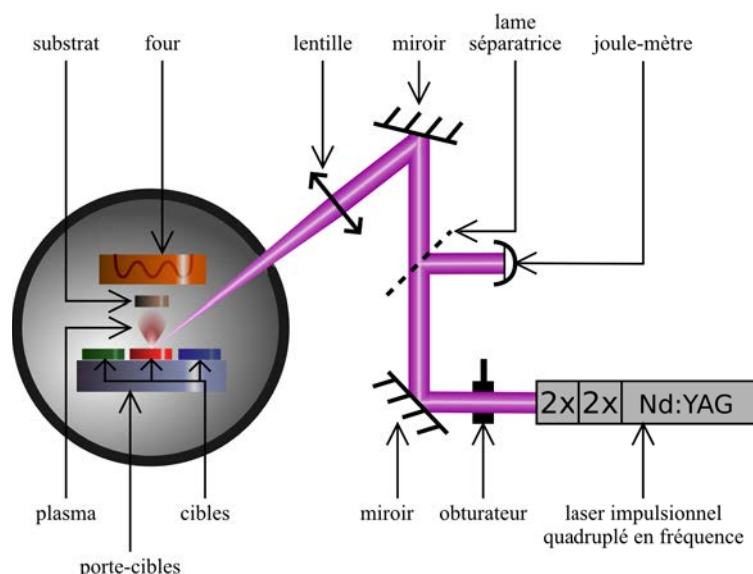


FIGURE 1.7: Schéma du bâti de croissance.

Les échantillons sont conçus par ablation laser pulsée. La figure 1.7 montre un schéma du bâti de croissance. Lors d'une croissance par ablation laser, une impulsion laser UV est focalisée sur une cible. L'impulsion est assez intense pour que le matériau constituant la cible se transforme en plasma. Le plasma s'étend alors vers le substrat, positionné en face de la cible, pour s'y déposer. Lors de nos croissances, le laser utilisé est un laser Nd :YAG quadruplé en fréquence pour obtenir une longueur d'onde de 266 nm. Les impulsions durent 10 ns et ont une fréquence de 10 Hz. Le faisceau laser est focalisé sur la cible. La fluence du laser au niveau de la cible est de l'ordre de 2 à 3 J cm⁻². Trois cibles ont été utilisées pour élaborer les échantillons au cours de cette thèse : une cible d'oxyde de nickel, une cible d'oxyde de cobalt et une cible de titanate de strontium et de baryum, de stoechiométrie Sr_{0.5}Ba_{0.5}TiO₃, que nous abrégons (Sr,Ba)TiO₃ par la suite. Remarquons qu'on utilise des cibles d'oxyde de nickel et d'oxyde de cobalt, mais que le nickel et le cobalt se trouvent sous forme métallique dans les nanofils. Il n'est pas possible de fournir une explication claire au fait que le métal est réduit, car le mécanisme n'a pas été étudié en détails. Cependant, on peut supposer que la présence d'une espèce réductrice, comme le titane ou la cérine, couplée au caractère réducteur du milieu, à savoir haute température et faible pression d'oxygène, sont à l'origine de ce phénomène. En effet, le même type de croissance sous pression d'oxygène de 0.1 mbar donne du nickel ou du cobalt oxydés.

Les couches minces sont élaborées sur des substrats de titanate de strontium orientés [001]. Lors de toute la croissance, le substrat est chauffé à $T = 650^\circ\text{C}$ environ. Avant la croissance de l'hétérostructure en elle-même, une couche tampon de $(\text{Sr},\text{Ba})\text{TiO}_3$ de 10 nm d'épaisseur est déposée sous 0.05 mbar. Lors de la croissance de la couche mince contenant les fils, la pression dans le bâti de croissance est inférieure à 1×10^{-5} mbar. Les couches minces font entre 100 et 200 nm d'épaisseur. Le dépôt prend quelques heures, la durée exacte dépendant de la séquences de tirs sur les cibles. Après la croissance, certains échantillons sont recouverts d'une couche de quelques nanomètres de $(\text{Sr},\text{Ba})\text{TiO}_3$ déposée sous 1×10^{-5} mbar, afin de protéger les nanofils de l'oxydation. Sans cette couche, les fils sont oxydés à leur extrémité émergente sur quelques nanomètres. Ensuite, l'échantillon est refroidi jusqu'à la température ambiante en deux heures environ.

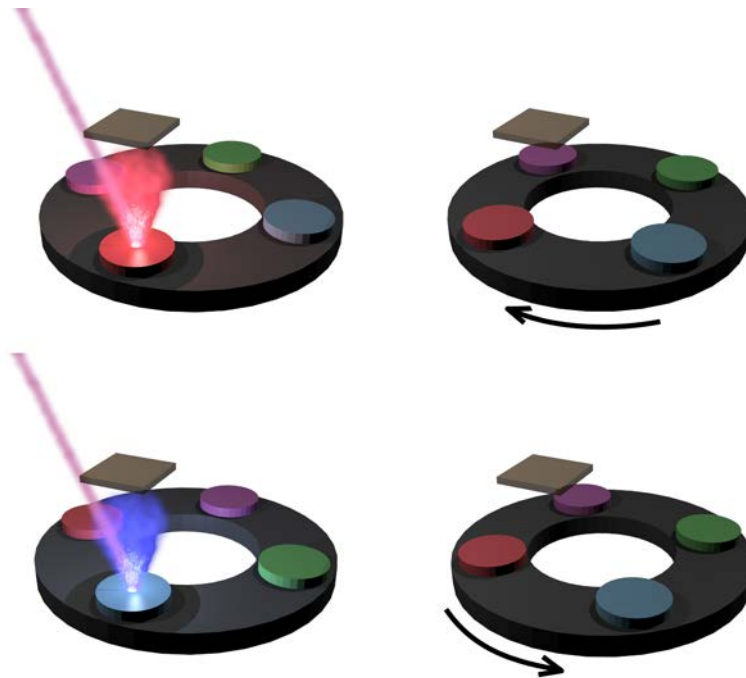


FIGURE 1.8: Schéma de la mise en œuvre expérimentale du caractère séquentiel de la croissance.

La croissance des échantillons se fait de manière séquentielle : les différents matériaux ne sont pas apportés simultanément, mais alternativement (voir figure 1.8 pour un schéma montrant le principe d'un dépôt séquentiel). Prenons l'exemple de fils de nickel dans une matrice de titanate de strontium et de baryum. Pour concevoir un tel échantillon, deux cibles différentes, une d'oxyde de nickel et une de titanate de strontium et de baryum, se trouvent sur le carrousel porte-cible dans le bâti d'ablation laser pulsé. Tout d'abord, la cible d'oxyde de nickel est face au substrat. Une ou plusieurs impulsions lasers sont envoyées sur cette cible, de manière à déposer une fraction de monocouches d'oxyde de nickel. Ensuite, le carrousel porte-cible tourne de manière à ce que la cible de titanate de strontium et de baryum soit amenée en position de dépôt, face au substrat. La rotation

prend quelques secondes. Là, plusieurs impulsions lasers sont envoyés sur la cible, de manière à déposer une fraction de monocouches de titanate de strontium et de baryum. Enfin, le carrousel tourne pour amener à nouveau la cible d'oxyde de nickel face en position de dépôt et le cycle recommence. Une telle séquence répétée quelques milliers de fois donne des fils de nickel métallique dans une matrice de titanate de strontium et de baryum.

Tout d'abord, le caractère séquentiel donne un grand contrôle sur la composition des fils. On peut envisager la séquence de dépôt suivante : tirs sur l'oxyde de nickel, tirs sur le titanate de strontium et de baryum, tirs sur de l'oxyde de cobalt, tirs sur le titanate de strontium et de baryum. On alterne donc les tirs sur la cible de cobalt ou de nickel d'une séquence à l'autre. Si on répète la séquence, on obtient un échantillon constitué de fils d'alliage cobalt-nickel dans une matrice de titanate de strontium et de baryum. Ainsi, plutôt que d'avoir à fabriquer une nouvelle cible pour chaque alliage que l'on souhaite réaliser, il suffit d'adapter la séquence de croissance.

Ensuite, le caractère séquentiel permet de contrôler le diamètre et la densité des fils. Considérons deux échantillons : un échantillon élaboré avec une séquence comprenant six tirs sur la cible de la matrice et un tir sur la cible des nanofils et un échantillon élaboré avec une séquence comprenant dix-huit tirs sur la cible de la matrice et trois tirs sur la cible des nanofils. Le rapport des quantités de matières des deux matériaux est le même dans les deux cas. Pourtant, la densité et le diamètre des fils sont différents pour ces deux échantillons. Le contrôle du diamètre et de la densité des fils par la séquence de croissance est le cœur de l'étude menée au chapitre 2 de cette thèse.

Dans ce manuscrit, nous distinguons les échantillons selon leur composition et leur séquence de croissance. On désigne les échantillons en matrice de titanate de strontium et de baryum par $(STOn_O|Mn_M)_x$, où n_O est le nombre de tirs sur la cible de $(Sr,Ba)TiO_3$ dans la séquence, n_M est le nombre de tirs sur la ou les cible(s) d'oxyde de métal des nanofils et x est le pourcentage de cobalt dans l'alliage cobalt-nickel. Ainsi, un échantillon de nanofils d'alliage $Co_{0.5}Ni_{0.5}$ en matrice de $(Sr,Ba)TiO_3$ élaboré avec la séquence 12 tirs sur $(Sr,Ba)TiO_3$, 3 tirs sur CoO , 12 tirs sur $(Sr,Ba)TiO_3$, 3 tirs sur NiO est désigné par $(STO12|M3)_{50}$. Les échantillons en matrice de cérine sont désignés de la même manière par $(Cen_O|Mn_M)_x$.

En résumé, les échantillons sont élaborés par ablation laser séquentielle. Une séquence de tirs est constituée de n_O tirs sur la cible de l'oxyde de la matrice et de n_M tirs sur la cible de l'oxyde du métal des nanofils. Cette séquence est répétée plusieurs milliers de fois pour obtenir des couches d'une centaine de nanomètres d'épaisseur.

II.3 Propriétés structurales

Les substrats des couches minces sont constitués de titanate de strontium. Le titanate de strontium SrTiO_3 a une structure perovskite, de paramètre de maille $a_{\text{STO}} = 3.905 \text{ \AA}$ à température ambiante. Les substrats sont orientés [001], c'est-à-dire que la direction [001] est perpendiculaire à la surface sur laquelle a lieu la croissance. Le titanate de strontium et de baryum $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$, utilisé comme matrice, a une structure perovskite cubique de paramètre de maille $a_{\text{SBTO}} = 3.95 \text{ \AA}$ à température ambiante. Vers 200 K dans des matériaux massifs, la structure transite de cubique vers tétragonal [73–75]. Dans nos échantillons, l'orientation cristalline de la matrice est imposée par le substrat. La matrice a un axe [001] parallèle à la direction de croissance et perpendiculaire à la couche mince déposée. Les alliages cobalt-nickel forment une série continue de solutions solides [76]. Ils adoptent une structure cubique face centrée pour des concentrations de cobalt inférieures à 70% environ à température ambiante. Le paramètre de maille de la structure est $a_{\text{CoNi}} = 3.524 + 0.05x \text{ (\AA)}$, où x est la teneur en cobalt exprimée entre 0 et 1 [77]. Pour des concentrations de cobalt supérieures à 0.7, l'alliage peut transiter vers une structure hexagonale compacte, qui est la structure du cobalt pur. Cependant, il est possible de conserver le cobalt et les alliages à forte teneur en cobalt en structure cubique face centrée métastable [78–80].

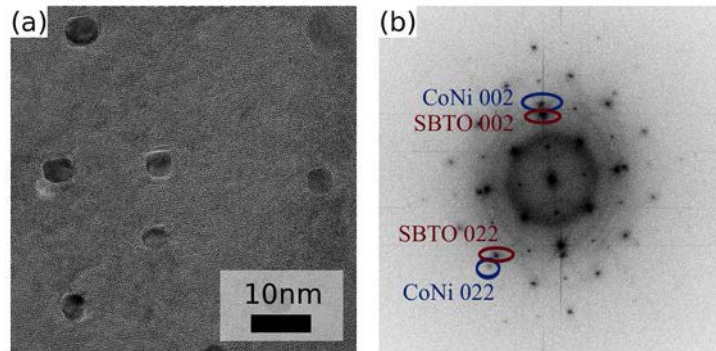


FIGURE 1.9: (a) Images TEM de nanofils d'alliage $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}$ en matrice de titanate de strontium et de baryum. (b) Transformée de Fourier de l'image (a). Certaines taches de diffraction du métal des fils sont entourées en bleu, Certaines taches de diffraction de l'oxyde de la matrice sont entourées en rouge.

La figure 1.9 montre une image HRTEM de nanofils (a) et sa transformée de Fourier (b). Il est possible d'indexer les pics de diffraction obtenus. Dans le cas des alliages à structure cubique, les directions cristallographiques des fils et de la matrice sont alignés. Plus précisément, les directions [001] des nanofils et de la matrice sont parallèles. Lorsque le métal des nanofils adopte une structure hexagonale, l'axe de symétrie hexagonale s'aligne avec les directions [111] de la matrice. Cela a été mis en évidence et étudié lors de la

thèse de Francisco Bonilla [71]. Nous nous concentrons donc sur les composés à structure cubique ici.

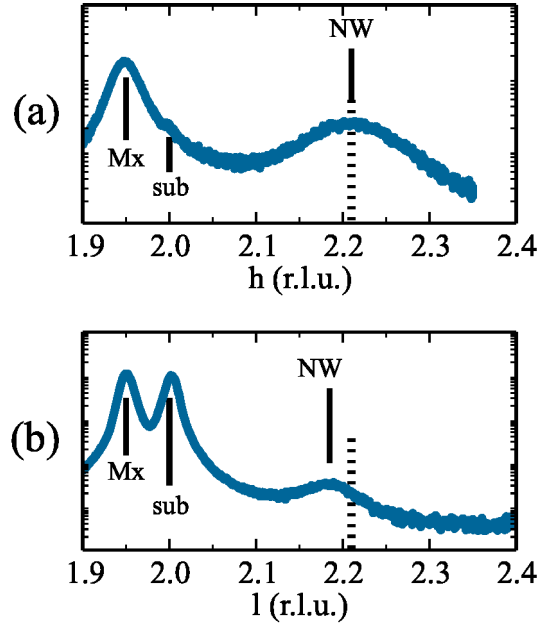


FIGURE 1.10: Profils de diffraction dans le plan (a) et hors plan (b) mesurés sur l'échantillon (STO12|M5)₄₀. Les données sont représentées dans le réseau réciproque du substrat, r.l.u. signifiant unité de réseau réciproque. Les pics du substrat sont indiqués par *sub*, les pics de la matrice par *Mx* et les pics des nanofils par *NW*. La valeur du paramètre de maille pour l'alliage Co_{0.4}Ni_{0.6} non déformé est indiqué par un trait en pointillé, vers 2.21 r.l.u.

La figure 1.10 montre deux profils de diffraction mesurés sur l'échantillon (STO12|M5)₄₀. La courbe (a) est un profil de diffraction dans le plan le long de la direction [100]. Dans le plan signifie dans le plan de la couche mince déposée. On peut en déduire les paramètres de maille dans le plan des matériaux présents. Pour le (Sr,Ba)TiO₃ de la matrice, on trouve 4.01 Å. Pour le Co_{0.4}Ni_{0.6}, on trouve 3.53 Å. La courbe (b) est un profil de diffraction hors plan, le long de la direction [001]. Hors plan signifie perpendiculaire au plan de la couche mince. Cette mesure permet de mesurer les paramètres de maille hors plan des matériaux. Pour le (Sr,Ba)TiO₃ de la matrice, on trouve 4.01 Å. Pour le Co_{0.4}Ni_{0.6}, on trouve 3.57 Å.

Tout d'abord, on constate que la matrice est cubique. Son paramètre de maille est supérieur au paramètre de maille de (Sr,Ba)TiO₃ attendu. On attribue cela à un déficit en oxygène dans la structure, conséquence de la croissance sous vide. Ensuite, l'alliage cobalt-nickel n'est pas cubique. **Les nanofils sont dilatés le long de leur axe.** Cette caractéristique se retrouve dans tous les échantillons élaborés dans les conditions normales décrites précédemment. La dilatation est ici de 1%, ce qui est une valeur que l'on observe habituellement dans les échantillons avec matrice (Sr,Ba)TiO₃. Au cours de cette thèse, nous nous intéresserons à des échantillons pour lesquels la dilatation atteint 1.5%.

Le mécanisme à l'origine de cette dilatation est expliquée dans le chapitre 3. Enfin, les nanofils sont relaxés radialement.

Une conséquence de l'épitaxie des fils dans la matrice est que les directions cristallographiques de tous les fils sont parallèles. Ainsi, ils apparaissent comme des pics bien délimités dans l'espace réciproque, ce qui n'aurait pas été le cas s'ils avaient été désorientés les uns par rapport aux autres. Nous exploitons cette propriété au chapitre 3 en étudiant les inhomogénéités de déformation des fils en analysant la forme des taches de diffraction.

En conclusion, les fils sont épitaxiés dans la matrice. Ils sont dilatés dans la direction de leur axe, la dilatation pouvant atteindre 1.5%. Ils sont relaxés radialement. L'étude des déformations dans les fils, de l'origine de la dilatation et de ses inhomogénéités, est menée dans le chapitre 3.

II.4 Propriétés magnétiques

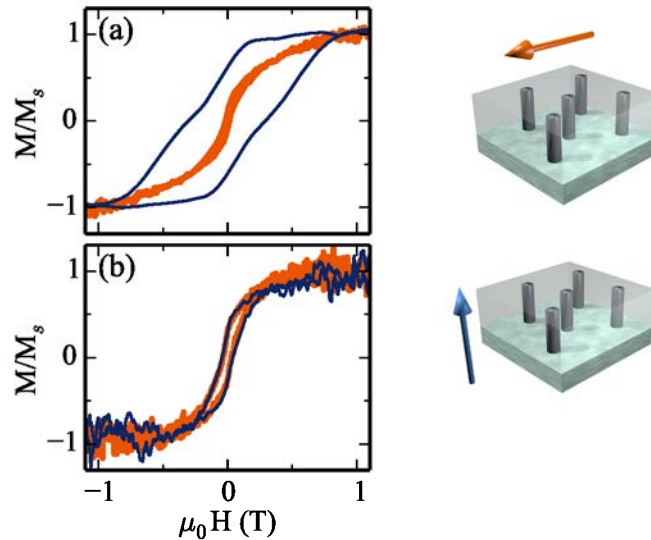


FIGURE 1.11: Cycles d'hystérésis hors plan et dans le plan pour deux échantillons : (a) (STO6|M1)₆₀, (b) (STO6|M1)₀₀. Mesures réalisées à 10 K par VSM. Les valeurs d'aimantation sont normalisées par l'aimantation à saturation.

Au début de ce chapitre, nous avons vu que les propriétés magnétiques des nanofils étaient importantes, autant du point de vue fondamental que pour les applications. Il est donc nécessaire de conduire une étude plus précise des propriétés magnétiques des hétéro-structures verticales. Les nanofils sont constitués de métal ferromagnétique. L'anisotropie de forme tend à aligner l'aimantation dans l'axe des fils et deux états stables d'aimantation existent. Les cycles d'hystérésis présentés figure 1.11(a) ont été mesurés sur l'échantillon (STO6|M1)₆₀, pour lequel nous verrons que l'anisotropie de forme

domine. On constate que la direction hors plan est une direction de facile aimantation, conformément à ce qui est attendu, vue l'anisotropie de forme. Cependant, d'autres types d'anisotropies interviennent. Tout d'abord, le fait que les directions cristallographiques de tous les fils sont alignés donne naissance à une anisotropie magnéto-cristalline mesurable. Celle du nickel en particulier est du même ordre de grandeur que l'anisotropie de forme, mais favorise une aimantation dans les directions $[111]$. Par ailleurs, la dilatation axiale des fils donne naissance à une anisotropie par couplage magnéto-élastique. Dans le cas du nickel par exemple, cette anisotropie favorise une direction d'aimantation perpendiculaire à l'axe des fils et s'oppose à l'anisotropie de forme. Il y a apparition d'une compétition d'anisotropies magnétiques dans les hétéro-structures. Les cycles d'hystérésis présentés figure 1.11(a) ont été mesurés sur l'échantillon $(\text{STO}6|\text{M1})_{00}$. Nous constatons bien une perte d'anisotropie pour ce système. L'étude de la compétition d'anisotropies magnétiques est menée au chapitre 4.

II.5 Problématiques

Une motivation de l'étude des nanofils ferromagnétiques est l'application à l'enregistrement de données. Cependant, le croissane d'hétéro-épitaxies verticales est un domaine récent. Avant d'envisager effectivement les applications, des études plus fondamentales sont nécessaires. En particulier, au cours de cette thèse, trois problèmes sont traités. Tout d'abord, nous souhaitons comprendre les mécanismes de croissance, afin de mieux contrôler le diamètre et la densité des fils. Ensuite, nous voulons décrire la dilatation dans les fils et comprendre son origine. Enfin, il est nécessaire d'étudier la façon dont, d'une part le diamètre et la densité des fils, et d'autre part l'état de déformation, modifient les propriétés de ces objets. Afin de répondre à ces trois questions, le manuscrit est organisé de la manière suivante :

- Nous avons vu que la croissance se fait de manière séquentielle. La séquence de tirs influe sur la densité et le diamètre des fils. Nous souhaiterions pouvoir contrôler et prévoir ces grandeurs. En effet, des problèmes passionnants sur le plan fondamental peuvent être abordés avec des fils de petit diamètre. Par contre, augmenter leur diamètre est important pour des applications éventuelles, ne serait-ce que pour augmenter la stabilité des états magnétiques face aux fluctuations thermiques. L'étude des mécanismes de croissance par leur modélisation par Monte-Carlo cinétique est présentée au chapitre 2.
- Nous avons vu que les fils étaient dilatés axialement. Tout d'abord, l'origine de cette dilatation n'est pas connue. Ensuite, la dilatation est assez importante pour modifier le comportement magnétique de la structure. Ainsi, si l'on veut ajuster

les propriétés magnétiques à travers la dilatation des fils, il est nécessaire de comprendre l'origine de cette dilatation et de mieux décrire les modes de déformation. La déformation et ses inhomogénéités sont au cœur du travail présenté au chapitre 3.

- Le chapitre 4 montre et explique les propriétés magnétiques des nanofils d'alliage cobalt-nickel en matrice de $(\text{Sr},\text{Ba})\text{TiO}_3$. D'une part, on y étudie l'influence de la dilatation sur les anisotropies, et d'autre part la dépendance des propriétés magnétiques avec le diamètre et la densité des fils.

Enfin, le bilan de l'étude menée au cours de cette thèse est présenté au chapitre 5. Nous indiquerons alors des pistes à explorer afin d'obtenir des nanostructures verticales nouvelles, avec des propriétés physiques originales.

2

Mécanismes de croissance des nanofils en matrice

Dans ce chapitre, nous étudions les mécanismes de croissance des nanofils. Nous nous appuyons sur les données expérimentales, à savoir les valeurs de densité et diamètre des nanofils mesurées en TEM en fonction des conditions de croissance. Certaines études systématiques avaient été conduites avant le début de cette thèse, d'autres l'ont été pendant. Les résultats sont exposés dans la première partie. Dans la deuxième partie, le code de Monte-Carlo cinétique mis en œuvre pour modéliser la croissance des fils en matrice est présenté. Dans la troisième partie, les mécanismes de l'auto-assemblage sont explicités et les résultats de l'étude numérique sont confrontés à l'expérience. Le but de l'étude présentée ici est d'identifier les paramètres importants lors d'une croissance séquentielle à deux espèces.

I Croissance séquentielle des nanofils en matrice

I.1 Caractère séquentiel de la croissance

Dans le chapitre 1, nous avons vu que la croissance des échantillons se fait de manière séquentielle : les différents matériaux ne sont pas apportés simultanément, mais alternativement. On tire donc séquentiellement sur différentes cibles qui vont soit constituer la matrice, soit les fils. Il est possible de choisir le nombre de tirs sur chaque cible. On peut

par exemple tirer six fois sur la cible de la matrice puis une fois sur la cible des nanofils¹ et répéter cette séquence mille cinq cent fois ; on note cette séquence (6 – 1). On peut aussi tirer dix-huit fois sur la cible de la matrice puis trois fois sur la cible des nanofils et répéter cette séquence cinq cent fois ; on note cette séquence (18 – 3). Ces deux exemples de séquence présentent la même quantité relative de tirs sur les différentes cibles. On apporte donc la même quantité des deux matériaux. Cependant, expérimentalement, on n’observe pas les mêmes diamètre et densité de fils. Le but de cette partie est d’expliquer ce phénomène et plus généralement de décrire les dépendances expérimentales avec les séquences de tirs. En généralisant la notation vue précédemment, les séquences sont écrites sous la forme $(n_O - n_M)$, où n_O est le nombre de tirs sur la cible de l’oxyde de la matrice et n_M est le nombre de tirs sur la cible du matériau contenant le métal des nanofils.

Dans ce chapitre, nous étudions deux séries d’échantillons. La première est constituée d’échantillons de nanofils de cobalt dans une matrice de cérine. Les diamètres moyens et les densités de fils pour ces échantillons sont données dans la table 2.1. Pour cette série, les échantillons peuvent être regroupés en deux groupes, indiqués par l’exposant A et B . Le laser impulsif n’est pas le même pour le sous-groupe A et pour le sous-groupe B , ce qui change les conditions de croissance. La deuxième série est constituée d’échantillons de nanofils d’alliage $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$ dans une matrice de titanate de strontium et de barium. Elle a été réalisée au cours de cette thèse. Les diamètres moyens et les densités de fils pour ces échantillons sont données dans la table 2.2. Pour cette série aussi, les échantillons peuvent être regroupés en deux sous-groupes, indiqués par l’exposant A et B , le four de croissance ayant été changé entre les deux.

Échantillon	$(\text{Ce6} \text{M1})_{100}^A$	$(\text{Ce17} \text{M3})_{100}^A$	$(\text{Ce12} \text{M3})_{100}^B$
diamètre (nm)	6.9	4.4	4.7
densité ($\times 10^{11}$ NW/cm ²)	0.9	1.4	2.4
Échantillon	$(\text{Ce17} \text{M3})_{100}^B$	$(\text{Ce27} \text{M3})_{100}^B$	$(\text{Ce57} \text{M3})_{100}^B$
diamètre (nm)	5.3	5.3	5.4
densité ($\times 10^{11}$ NW/cm ²)	1.1	0.9	0.7

TABLE 2.1: Diamètre moyen et densité des échantillons de nanofils de cobalt en matrice de cérine étudiés dans cette partie. Pour ces échantillons, la température de croissance est de 600 °C environ et la fluence du laser est de l’ordre de 2 à 3 J cm⁻² au niveau de la cible. Le laser du bâti d’ablation a été changé entre les échantillons indiqués A et ceux indiqués B .

1. En toute rigueur, il faudrait parler de la cible contenant le métal qui constitue les nanofils. Nous simplifions afin d’alléger le discours.

Échantillon	(STO6 M1) $_{40}^A$	(STO12 M6) $_{40}^A$	(STO12 M4) $_{40}^A$
diamètre (nm)	3.5	6	4.8
densité ($\times 10^{11}$ NW/cm 2)	3	3.6	2.8
Échantillon	(STO12 M5) $_{40}^A$	(STO12 M3) $_{40}^A$	(STO6 M3) $_{40}^B$
diamètre (nm)	4.9	3.6	3.4
densité ($\times 10^{11}$ NW/cm 2)	3.7	3.9	6
Échantillon	(STO36 M3) $_{40}^B$		
diamètre (nm)	1.8		
densité ($\times 10^{11}$ NW/cm 2)	8		

TABLE 2.2: Diamètre moyen et densité des échantillons de nanofils d'alliage $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$ en matrice de titanate de strontium étudiés dans cette partie. Pour ces échantillons, la température de croissance est de 650°C environ, la pression dans le bâti en cours de croissance est de 5×10^{-6} mbar environ et l'énergie du laser est de l'ordre de 2 à 3 J cm^{-2} au niveau de la cible. Le four du bâti d'ablation a changé entre les séries notées A et B .

Pour chaque échantillon, le produit ρS , où ρ est la densité de fils et S est la surface moyenne d'un fil, représente la fraction volumique de métal dans la couche mince. Appelons t le rapport du nombre de tirs sur la cible des nanofils n_M sur le nombre de tirs sur la cible de la matrice n_O . Pour des échantillons réalisés avec les mêmes conditions de croissance, le rapport $\frac{\rho S}{t}$ doit être constant. Autrement dit, l'apport en chaque matériau doit être cohérent avec le nombre de tirs réalisés sur chaque cible. La figure 2.1 montre ρS tracé en fonction de t pour le groupe A d'échantillons de nanofils d'alliage $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$ dans le titanate de strontium et de baryum et pour le groupe B d'échantillons de nanofils de cobalt dans la cérine (les autres groupes sont trop petits pour pouvoir tracer une courbe). ρS augmente bien avec t . Cependant, il y a quelques écarts à la linéarité. Cela traduit la dispersion des résultats d'un échantillon à l'autre lors de l'élaboration des fils par auto-assemblage.

Dans la suite de cette partie, nous mettons en évidence trois variations de séquences différentes.

Séquences multiples

Les échantillons $(\text{Ce6}|\text{M1})_{100}^A$ et $(\text{Ce17}|\text{M3})_{100}^A$ ont été élaborés à partir de séquences quasi-multiples. Le rapport des quantités de métal sur oxyde est proche pour ces échantillons, mais la séquence de déposition est différente. Le diamètre des fils pour la séquence $(6-1)$ est de 6.9 nm, contre 4.4 nm de diamètre pour la séquence $(17-3)$. La densité des

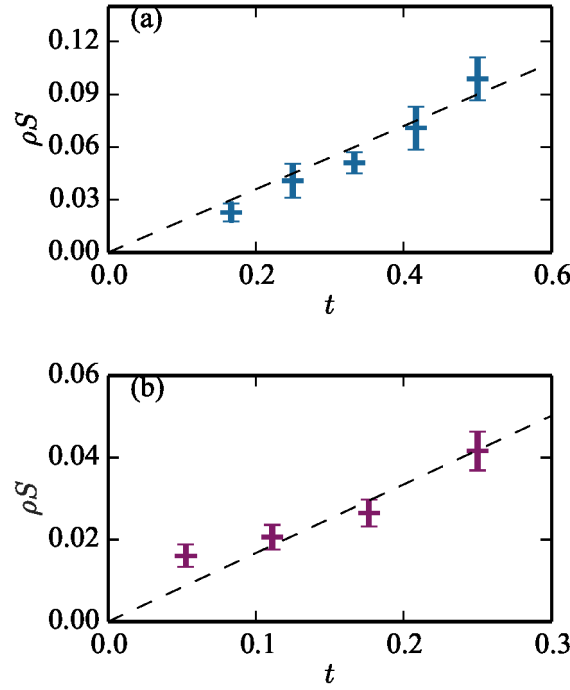


FIGURE 2.1: ρS tracé en fonction de t pour le groupe A d'échantillons de nanofils d'alliage $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$ dans $(\text{Sr},\text{Ba})\text{TiO}_3$ (figure (a)) et pour le groupe B d'échantillons de nanofils de cobalt dans la cérine (figure (b)). ρ est la densité de fils, S est la surface moyenne d'un fil, $t = \frac{n_M}{n_O}$. En tirets, l'ajustement linéaire des données.

fils pour la séquence $(6-1)$ est de 1.4×10^{11} NW/cm², contre une densité de 0.9×10^{11} NW/cm² pour la séquence $(17-3)$. **Ainsi, l'échantillon élaboré avec la séquence $(6-1)$ présente des fils de plus grand diamètre et de plus faible densité comparé à celui élaboré avec la séquence $(17-3)$.** Remarquons que le produit ρd^2 n'est pas le même dans ces deux échantillons. Pour $(\text{Ce}17|\text{M}3)_{100}^A$, $\rho d^2 = 2.7 \times 10^{-2}$, tandis que pour $(\text{Ce}6|\text{M}1)_{100}^A$, $\rho d^2 = 4.1 \times 10^{-2}$. L'écart est trop grand pour venir du fait que la séquence $(17-3)$ n'est pas exactement un multiple de la séquence $(6-1)$. On peut faire l'hypothèse que nous sur-estimons le diamètre de l'échantillon $(\text{Ce}6|\text{M}1)_{100}^A$ lors des mesures en microscopie électronique en transmission. Si l'on cherche le diamètre qui permet d'obtenir $\rho d^2 = 2.7 \times 10^{-2}$ avec le densité de $(\text{Ce}6|\text{M}1)_{100}^A$, on trouve 5.6 nm. Même dans ce cas, le diamètre moyen de $(\text{Ce}6|\text{M}1)_{100}^A$ est plus grand que celui de $(\text{Ce}17|\text{M}3)_{100}^A$. La tendance est donc bien suivie.

Pour les nanofils d'alliage $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$ dans une matrice $(\text{Sr},\text{Ba})\text{TiO}_3$, il y a une séquence $(6-1)$, mais aucun de ses multiples. Cependant, le fait que l'échantillon $(\text{STO}6|\text{M}1)_{40}$ ait la deuxième plus faible densité de la série va dans le sens des observations réalisées dans la cérine.

Ainsi, pour les fils de cobalt dans la cérique, l'échantillon élaboré avec la séquence (6 – 1) présente des fils de plus grand diamètre et de plus faible densité comparé à celui élaboré avec la séquence multiple (17 – 3).

Séquences (12 – n_M)

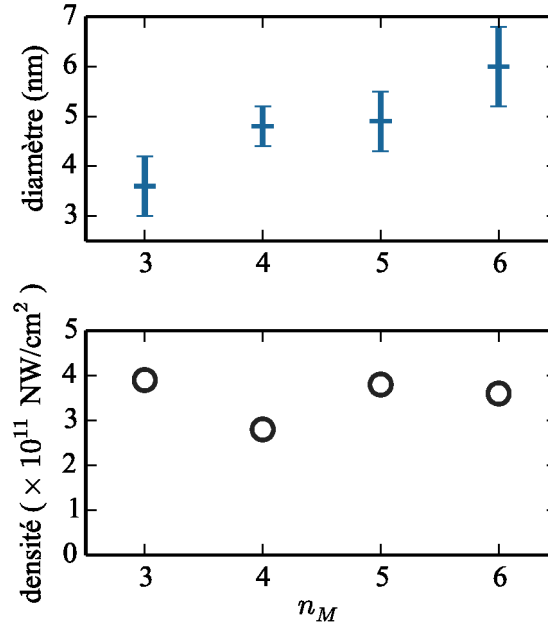


FIGURE 2.2: Diamètre et densité des fils pour les échantillons (STO12|M6)₄₀^A, (STO12|M5)₄₀^A, (STO12|M4)₄₀^A et (STO12|M3)₄₀^A en fonction du nombre de tirs sur la cible de l'oxyde du métal des nanofils. En croix bleues, le diamètre. En cercles noirs, la densité.

Les échantillons (STO12|M6)₄₀^A, (STO12|M5)₄₀^A, (STO12|M4)₄₀^A et (STO12|M3)₄₀^A ont été élaborés avec une séquence d'ablation comprenant le même nombre de tirs sur la cible de la matrice ($n_O = 12$), mais un nombre de tirs différent sur la cible des nanofils (n_M). Cet ensemble d'échantillons permet d'étudier l'influence du nombre de tirs sur la cible des nanofils, à nombre de tirs sur la cible de la matrice constant. L'évolution de la densité des fils et de leur diamètre en fonction de n_M est présenté figure 2.2. La densité de fils est quasiment identique pour les échantillons (STO12|M3)₄₀^A (3.9×10^{11} NW/cm²), (STO12|M5)₄₀^A (3.7×10^{11} NW/cm²) et (STO12|M6)₄₀^A (3.6×10^{11} NW/cm²). Pour ces échantillons, le diamètre des fils augmente avec n_M . L'échantillon (STO12|M4)₄₀^A est un peu particulier, car sa densité de fils est plus faible (2.8×10^{11} NW/cm²). Cet écart peut être attribué à la dispersion des valeurs de la densité et du diamètre des fils entre les échantillons. Malgré tout, le diamètre des fils de cet échantillon va dans le sens de la tendance générale : **le diamètre des fils augmente lorsque le nombre de tirs sur la cible de métal augmente, à nombre de tirs sur la cible d'oxyde constant**. Pour une densité de fils constante, on s'attend à ce que le diamètre des fils augmente

avec la racine de la quantité de métal apportée. Il est difficile de confirmer ou d'infirmer une telle dépendance avec les quatre points disponibles ici.

Séquences $(n_O - 3)$

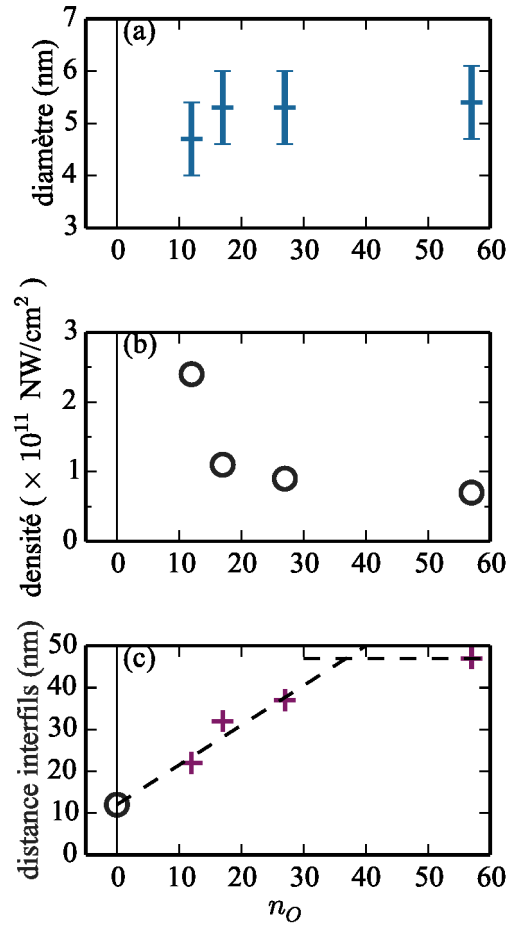


FIGURE 2.3: Diamètre moyen des fils (a) et densité (b) pour les échantillons $(\text{Ce12|M3})_{100}^B$, $(\text{Ce17|M3})_{100}^B$, $(\text{Ce27|M3})_{100}^B$, $(\text{Ce57|M3})_{100}^B$ en fonction du nombre de tirs sur la cible de l'oxyde de la matrice. (c) Distance moyenne entre les fils calculée à partir de la densité pour les échantillons $(\text{Ce12|M3})_{100}^B$, $(\text{Ce17|M3})_{100}^B$, $(\text{Ce27|M3})_{100}^B$, $(\text{Ce57|M3})_{100}^B$ en fonction du nombre de tirs sur la cible de l'oxyde de la matrice. Le cercle noir représente la distance entre agrégats de cobalt de 5 nm de diamètre, obtenus à partir d'une cible de cobalt métallique et encapsulés dans la cérine. Les lignes en tirets sont des guides.

Les échantillons $(\text{Ce12|M3})_{100}^B$, $(\text{Ce17|M3})_{100}^B$, $(\text{Ce27|M3})_{100}^B$, $(\text{Ce57|M3})_{100}^B$ ont été élaborés avec une séquence d'ablation comprenant le même nombre de tirs sur la cible des nanofils ($n_M = 3$), mais un nombre de tirs différent sur la cible de la matrice (n_O variable). Cet ensemble d'échantillons permet d'étudier l'influence du nombre de tirs sur la cible de la matrice, à nombre de tirs sur la cible des nanofils constant. L'évolution de la densité des fils et de leur diamètre en fonction de n_M est présentée figures 2.3(a) et 2.3(b). Le diamètre peut être considéré comme constant pour les quatre échantillons et

la densité varie de manière monotone avec n_O . Plus précisément, elle diminue lorsque n_O augmente. Sur la figure 2.3(c), la distance moyenne entre les fils est tracée en fonction de n_O . Un point a été ajouté à $n_O = 0$. Il montre la distance entre clusters de cobalt pour un échantillon élaboré directement à partir d'une cible métallique de cobalt. Des agrégats de cobalt de 5 nm de diamètre ont été formés puis encapsulés par la matrice. La distance entre agrégats, environ 12 nm donne la longueur de diffusion du cobalt à la surface de la cérine. Ce point représente la distance minimale entre les îlots de cobalt dans ces conditions de croissance. Nous constatons que pour des valeurs de n_O inférieures à 40 environ, la distance interfils augmente quand on augmente le nombre de tirs par séquence sur la cible de la matrice. Au-delà, la distance interfils semble atteindre un maximum.

Dans le cas de la matrice (Sr,Ba)TiO₃, la série $(n_O - 3)$ ne peut être établie qu'avec deux échantillons uniquement, (STO6|M3)₄₀^B et (STO36|M3)₄₀^B. Il est difficile de parler de dépendance, mais on peut dégager une tendance. La densité de fils est très proche pour ces deux échantillons : 6×10^{11} NW/cm² pour (STO6|M3)₄₀^B et 8×10^{11} NW/cm² pour (STO36|M3)₄₀^B. Elle augmente même légèrement quand n_O augmente, contrairement à ce qui se passe pour la cérine. Par contre, la variation de diamètre est plus importante dans ce cas. Plus précisément, il passe de 3.4 nm pour (STO6|M3)₄₀^B à 1.8 nm pour (STO36|M3)₄₀^B. Le diamètre diminue donc lorsque n_O augmente, à n_M fixé. C'est ce qui nous a permis de réaliser des fils de diamètre inférieur à 2 nm.

Ainsi, pour les séquences $(n_O - 3)$ et dans le cas de fils de cobalt dans la matrice de cérine, la densité diminue quand le nombre de tirs par séquence sur la cible de la matrice augmente, jusqu'à atteindre une valeur limite. Dans le cas de la matrice (Sr,Ba)TiO₃, la densité ne varie pas autant, mais le diamètre des fils diminue lorsque n_O augmente.

Bilan

Dans cette partie, nous avons mis en évidence plusieurs dépendances du diamètre et de la densité des fils en fonction de la séquence de croissance :

- Le diamètre des fils diminue et leur densité augmente lorsque l'on passe d'une séquence à ses multiples, par exemple de $(6 - 1)$ à $(18 - 3)$. Ce résultat a été montré dans la cérine, il est suggéré pour le titanate de strontium et de barium.
- Pour des séquences $(12 - n_M)$, le diamètre des fils augmente à densité constante quand n_M augmente. Ce résultat a été montré pour le titanate de strontium et de baryum.
- Pour les séquences $(n_O - 3)$ et dans le cas de fils de cobalt dans la matrice de cérine, la densité diminue quand le nombre de tirs par séquence sur la cible de la

matrice augmente, jusqu'à atteindre une valeur limite. Dans le cas de la matrice (Sr,Ba)TiO₃, la densité est constante, mais le diamètre des fils diminue lorsque n_O augmente.

Nous souhaitons comprendre l'origine de ces dépendances, en étudiant le mécanisme de croissance. Dans la partie suivante, nous présentons les moyens possibles pour mener cette étude.

I.2 Croissance par ablation laser pulsé et croissance à plusieurs espèces

Nous pouvons envisager de mettre en place des techniques d'analyse *in-situ* pour étudier les mécanismes de croissance. Des mesures de type RHEED sont couramment utilisées pour suivre et étudier la croissance par ablation laser pulsé [81–84]. Cependant, il n'a pas été possible de les mettre en œuvre sur notre bâti de croissance. Certaines croissances ont été suivies en temps réel par diffraction des rayons X en synchrotron [85–88]. Cependant, le nombre d'installations dans lesquels ces expériences sont possibles sont peu nombreuses, et il n'est pas forcément possible d'y produire des hétéro-structures en épitaxie verticale.

Nous décidons de nous tourner vers des méthodes numériques. L'ablation laser pulsé a été étudiée numériquement par Monte-Carlo cinétique (abrégé KMC, de l'anglais *kinetic Monte-Carlo*, par la suite)[89–91], par des méthodes mélangeant dynamique moléculaire et Monte-Carlo cinétique [92–95], par dynamique moléculaire [96] ou en résolvant des équations de cinétique [97, 98]. Cependant, aucune étude n'a été conduite sur la croissance d'hétéro-structures verticales par ablation laser pulsé. Nous décidons de nous tourner vers une étude par Monte-Carlo cinétique, qui permet de reproduire la durée réelle des expériences de croissance.

Avant de rentrer dans les détails de l'étude, il convient de signaler que des études sur les mécanismes d'auto-assemblages lors d'une croissance à deux espèces immiscibles ont déjà été réalisées. Au niveau expérimental, dans le cas de nanocolonnes d'oxyde en matrice d'oxyde, il a été montré que réduire la fréquence d'ablation laser et augmenter la température se traduit par une augmentation du diamètre des fils et une diminution de leur densité [99, 100]. Cependant, dans ces deux cas, la croissance se fait à partir d'une unique cible mixte, contenant les deux matériaux. L'aspect séquentiel n'est pas du tout envisagé. La croissance de couches minces composées de deux espèces immiscibles, dans des conditions d'épitaxie par jets moléculaires, à savoir flux continu et apport simultané des deux espèces, a été étudiée par Monte-Carlo cinétique [101]. Les résultats de l'étude ont été appliqués au système Ge-Mn. Il est montré que les densités et diamètres de fils sont déterminés par ce qu'il se passe lors de la croissance de la première couche atomique. Enfin, la séparation de phase ayant lieu dans un milieu contenant un mélange

aléatoire de deux espèces a été étudiée par Monte-Carlo cinétique [102]. On y montre que la séparation a lieu uniquement si l'énergie de liaison entre les deux espèces est faible.

Le but de l'étude KMC proposée ici est de comprendre les mécanismes d'assemblage à l'origine des dépendances complexes des diamètres et densités des fils avec la séquence de croissance. Reproduire exactement les résultats sort du cadre de cette thèse. En effet, cela nécessiterait de connaître précisément les interactions entre les différentes espèces impliquées dans la croissance. On va plutôt chercher à reproduire les tendances à l'aide d'un modèle simple, de manière à mettre en évidence les paramètres importants pour contrôler le diamètre et la densité des nanofils en matrice.

II Algorithme de Monte-Carlo cinétique

II.1 Présentation du Monte-Carlo cinétique

Nous cherchons à comprendre les mécanismes à l'origine de l'auto-assemblage des nanofils. Nous voulons donc modéliser l'évolution au cours du temps de l'ensemble des atomes présents à la surface du substrat lors de la croissance. La première idée que nous pouvons avoir est de réaliser des études de dynamique moléculaire dans lesquelles on intègre tout simplement les équations du mouvement au cours du temps. La dynamique du système émerge naturellement. Cependant, le pas de calcul est souvent très petit, inférieur à la picoseconde. Vu la puissance des ordinateurs actuels, on ne peut pas espérer dépasser des temps de simulations de l'ordre de la microseconde. Or nos croissances peuvent durer des heures. Il faut donc se tourner vers un autre type de modélisation.

Les événements que nous voulons modéliser sont les événements de diffusion d'un atome d'un site surfacique vers un autre. Or, ces événements sont peu probables. En effet, lorsque un atome ne diffuse pas, il oscille au sein d'un même site surfacique. Ces mouvements, qui auraient été modélisés en détail lors d'une simulation de dynamique moléculaire, ont des temps caractéristiques de l'ordre de la picoseconde et ne nous intéressent pas dans la cadre de la croissance cristalline. Il est donc nécessaire de prendre en compte uniquement les événements peu probables, les événements de diffusion, dans notre modélisation.

Considérons un atome situé dans un site atomique i sur la surface. Étudions, d'un point de vue probabiliste, le mécanisme de sortie du site. À la probabilité que possède l'atome de quitter son site entre 0 et t , notée $P[0, t]$, est associée une loi de probabilité $F(t)$ dont

la densité continue de probabilité est $f(t)$:

$$F(t) = \int_0^t f(u) du$$

Elle est telle que $F(t \rightarrow +\infty) = 1$ et $F(t = 0) = 0$. Nous pouvons donc soumettre chaque atome à un tirage dont les résultats sont les suivants :

- *l'atome quitte le site de surface entre 0 et t*, résultat dont la loi de probabilité est $F(t)$;
- *l'atome reste dans le site de surface entre 0 et t*, résultat dont la loi de probabilité est $G(t) = 1 - F(t)$.

On considère que la probabilité que l'atome sorte du site i de surface est constante au cours du temps. C'est donc un processus du premier ordre, comme la désintégration nucléaire, et la loi de probabilité G est une loi de décroissance exponentielle :

$$G(t) = e^{-k_i t}$$

où k_i est la constante de temps (ou le taux) du processus. Alors :

$$\begin{aligned} F &= 1 - G(t) \\ &= 1 - e^{-k_i t} \end{aligned}$$

et la densité de probabilité associée est :

$$f = k_i e^{-k_i t}$$

Il nous faut connaître la constante de temps associée au mécanisme de sortie du site de surface. Pour que l'atome sorte du site i , plusieurs chemins sont possibles en général. Par exemple, sur un réseau carré, on peut imaginer quatre chemins possibles, voire huit, si on prend en compte les diagonales. On peut associer une constante de temps à chaque chemin. On obtient un ensemble $\{k_{ij}\}$, où les j indexent les sites d'arrivées possibles. On a :

$$k_i = \sum_j k_{ij}$$

La densité de probabilité associée à chaque processus est :

$$f_{ij}(t) = k_{ij} e^{-k_{ij} t} \quad (2.1)$$

Alors, on peut en déduire un temps tiré aléatoirement qui suit cette densité de probabilité. Si r est un nombre aléatoire compris entre 0 et 1, alors :

$$t_{ij} = -\frac{1}{k_{ij}} \ln(r) \quad (2.2)$$

suit une loi de distribution exponentielle. Ainsi, pour chaque processus de sortie du site i , on peut tirer un temps aléatoire qui suit la probabilité d'occurrence de ce processus. À partir de là, l'algorithme de Monte-Carlo cinétique le plus simple à imaginer est le suivant :

- on effectue la liste de tous les processus possibles, en associant à chacun une constante k_{ij} ;
- on tire un nombre aléatoire duquel on déduit un temps t_{ij} pour chaque processus ;
- on compare l'ensemble des t_{ij} . On choisit le processus pour lequel le t_{ij} est le plus petit ;
- on effectue le processus et on recommence l'algorithme.

Un tel algorithme permet de choisir les processus en fonction de leur probabilité : les événements les plus probables (grand k) ont en général un temps t_{ij} petit et sont tirés plus souvent. Néanmoins, le fait de calculer un temps pour chaque processus et de ne pas comparer directement les k_{ij} permet de choisir de temps en temps les événements peu probables. Ainsi, les événements les plus probables sont tirés le plus souvent, mais les moins probables ont quand même lieu occasionnellement.

Cependant, ce premier algorithme n'est pas efficace. En effet, lorsqu'on le réalise, on tire un nombre aléatoire pour chaque processus possible, à chaque itération. Par exemple, si 50 atomes se trouvent sur une surface et que chaque atome peut réaliser 4 événements de diffusion, alors il va falloir tirer 200 nombres aléatoires, puis les comparer pour trouver le temps correspondant le plus petit. Il est possible de modifier l'algorithme afin de n'avoir qu'un seul tirage de nombre aléatoire par itération² :

- on effectue la liste de toutes les diffusions de surface possibles, en associant à chacune une constante k_m ;
- on calcule $K_{tot} = \sum_m k_m$;
- on tire un nombre aléatoire R , réel, compris entre 0 et K_{tot} ;
- on cherche l'événement M tel que

$$\sum_{m=1}^M k_m < R < \sum_{m=1}^{M+1} k_m \quad (2.3)$$

- Cet événement correspond au processus choisi. On effectue ce processus et on recommence l'algorithme.

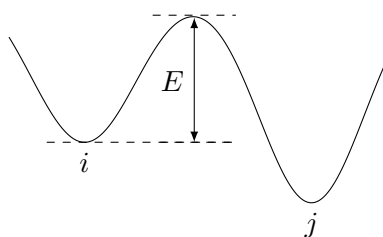
2. Pour simplifier les explications, l'indexation de k est passée de deux dimensions i, j à une dimension m

Ainsi, si on connaît la constante de temps k_m de tous les processus pouvant se passer lors de la croissance, alors on peut déterminer l'évolution au cours du temps du système. Il est important de remarquer qu'il est nécessaire de connaître tous les processus pouvant se passer lors de la croissance, ceux-ci pouvant être nombreux (adsorption, désorption, diffusion de monomères, de dimères, etc.) et de connaître la constante de temps associée à chacun de ces événements. Le but de la suite de l'étude va justement être de déterminer l'ensemble de ces événements.

Cet algorithme a été proposé en 1975 par Bortz *et coll.* [103]. Initialement développé pour le modèle d'Ising, il a été adapté à la croissance des matériaux par Clarke *et coll.* en 1991 [104]. Il a été depuis utilisé à de nombreuses reprises dans ce contexte. C'est celui qui a été implémenté au cours de cette thèse pour modéliser la croissance des nanofils en matrice. La prochaine partie présente la manière de calculer les constantes de temps en utilisant la théorie de l'état de transition.

II.2 Constantes de vitesses

Le calcul des k_i , constantes de vitesse associées à chaque mouvement possible à la surface de croissance, peut se faire en utilisant la théorie de l'état de transition. C'est une théorie développée à l'origine pour expliquer les constantes de vitesse de réactions chimiques [105–107]. Elle donne la constante de temps permettant à un système de passer d'un état i à un état j en franchissant une barrière d'énergie E .



Dans le cadre de cette théorie, la constante de vitesse $k_{i \rightarrow j}$ du passage de l'état i à l'état j s'écrit :

$$k_{i \rightarrow j} = \nu_0 e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (2.4)$$

où ν_0 est une constante de l'ordre de $1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Cette valeur est communément utilisée dans les processus de diffusion en surface [92, 108, 109]. Déterminer la constante de vitesse revient alors à déterminer l'énergie E de la barrière à franchir entre les deux états. Ainsi, pour connaître la cinétique d'un système, il suffit de connaître les barrières d'énergie de

tous les processus possibles. Pour une réaction chimique, l'état i est constitué des réactifs et l'état j des produits. Au niveau de la barrière d'énergie, il y a ce qu'on appelle un état de transition, un complexe activé issu de la rencontre des réactifs. Pour connaître la constante de vitesse, il "suffit" de calculer l'énergie des réactifs, de connaître l'état de transition et de calculer son énergie. On a alors accès à la cinétique de la réaction. Dans le cas de la croissance cristalline, les états i et j correspondent à deux états dans lesquels une atome diffusant est situé dans deux sites cristallographiques voisins. L'état de transition est l'état dans lequel l'atome diffusant se trouve entre les deux sites de surface, au maximum d'énergie de la trajectoire.

Nous avons présenté le principe du Monte-Carlo cinétique. Pour le mettre en œuvre, il nous reste à déterminer les processus qui vont être pris en compte pour modéliser la croissance et à calculer la constante de temps de chacun de ces processus dans la cadre de la théorie de l'état de transition, en évaluant la barrière d'énergie associée. Le choix des processus est déterminé par une série d'hypothèses visant à simplifier au maximum le modèle. Ces hypothèses sont présentées dans la partie suivante.

II.3 Modélisation de la croissance par ablation laser

Une série d'hypothèses a été faite lors de la réalisation du Monte Carlo cinétique au cours de cette thèse. Puisque les résultats expérimentaux présentés précédemment n'ont pas encore été expliqués, le but de l'étude numérique menée ici est de déterminer quelles observations expérimentales peuvent être reproduites, puis expliquées, avec le modèle le plus simple possible. Ainsi, ces hypothèses permettent de limiter le nombre de paramètres (qui, nous le verrons, reste grand) et de ne prendre en compte que les événements de dépôt et de diffusion de surface :

- on réalise un Monte Carlo cinétique sur réseau rigide de dimension latérale L atomes. Le réseau est carré, au sens où chaque site possède quatre plus proches sites voisins. On pourrait aussi envisager une symétrie hexagonale, par exemple [93], mais les surfaces (001) sur lesquelles a lieu la croissance présentent plutôt une symétrie d'ordre quatre. Pour les simulations présentées dans cette thèse, L a été choisi de l'ordre de 100. Cela correspond à une cellule de 20 nm de côté environ. Cette cellule est trop petite pour reproduire exactement les résultats expérimentaux. Cependant, l'agrandir conduit à des temps de simulations pouvant atteindre un mois. Par ailleurs, on dépose une vingtaine de couches atomiques au cours d'une simulation.
- On suppose que le matériau des nanofils et le matériau de la matrice ont le même paramètre de maille, afin de simplifier les simulations.

- On considère des conditions aux limites périodiques dans les deux directions. Cela signifie que les sites de coordonnées (L, y, z) et $(1, y, z)$ sont adjacents et que les sites de coordonnées (x, L, z) et $(x, 1, z)$ le sont aussi. Ce modèle est le plus simple que l'on peut envisager, mais n'est pas le seul. Par exemple, Lutsko *et coll.* [110] ont modifié ces conditions aux limites en supposant que les sites de coordonnées (x, L, z) et $(x, 1, z + 1)$ étaient voisins. Cela permet de simuler des marches atomiques sur la surface de croissance, même si les auteurs admettent qu'il est difficile de donner un sens physique clair à ces conditions aux limites (marche unique qui se propage sur un substrat infini ou réseau de marches régulièrement espacées). De plus, une partie de la physique des marches atomiques ne peut pas être reproduite (interaction ou fusion par exemple) et la distance séparant les marches est fixée à la taille du réseau de croissance, quelque soit les paramètres de la simulation.
- Afin de modéliser la croissance par ablation laser pulsé, le dépôt des atomes se fait pendant un très court temps t_D correspondant à la phase d'ablation de la cible. Ensuite, le système évolue librement, sans autre apport, pendant une durée t_i . t_D est de l'ordre de la micro-seconde, soit le temps d'expansion du plasma. Les atomes sont alors déposés aléatoirement sur la surface. Le laser utilisé lors des croissances des nanofils a une fréquence de 10 Hz. Ainsi, pour des tirs consécutifs sur une même cible, $t_i = 100$ ms. Lors d'un changement de cible, la rotation du carrousel prend quelques secondes. Ainsi, lorsque la cible change, le temps t_i est pris égal à 3 secondes dans les simulations.
- On ne prend pas en compte la désorption.
- On ne prend pas en compte les réactions chimiques. Ce point est important dans notre système. En effet, toutes les cibles utilisées sont des cibles d'oxyde : $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{TiO}_3$, CeO_2 , CoO , NiO . Lors de chaque ablation, quelque soit la cible, des atomes d'oxygène sont amenés sur la surface. Or, la cériine et le titane sont bien plus réducteurs que le nickel ou le cobalt. On suppose donc que la réaction de réduction d'oxyde de nickel ou de cobalt se fait rapidement, dès l'arrivée sur la surface, voire avant, dans le panache de plasma, de manière à ce qu'elle ne change pas la cinétique du système. Remarquons ici que les mécanismes d'oxydation des matériaux lors de croissances par ablation laser pulsé ne sont pas simples. En effet, le fait de tirer de manière répétitive sur les cibles d'oxyde de métal de transition tend à les réduire [111]. Par ailleurs, l'oxydation du titanate de strontium et de baryum déposé par ablation laser a lieu même lorsqu'il n'y a plus d'apport de matière sur l'échantillon et a un temps caractéristique de plusieurs minutes [112]. Cela suggère que l'oxydation des couches déposées ne se fait pas directement lors du dépôt, ou du moins de manière lacunaire, mais se fait *via* l'oxygène présent dans la chambre par des mécanismes de temps caractéristiques plus long que ceux de diffusion.

- On suppose que la croissance se fait à deux espèces uniquement. L'espèce A représente le métal des nanofils (nickel ou cobalt) tandis que l'espèce B représente l'oxyde de la matrice. Le fait de ne pas prendre en compte toutes les espèces constituant l'oxyde permet de réduire le nombre de paramètres de la simulation. De plus, l'étude par Monte-Carlo cinétique de la croissance d'oxyde représente un travail qui sort du cadre de cette thèse (voir par exemple [113–116]).
- Seules les diffusions vers les sites plus proches voisins sont incluses dans le code. On suppose que les atomes ne peuvent pas *sauter* à plusieurs sites de distance en un seul pas.
- On ne prend pas en compte des événements de type diffusion en volume. Lorsqu'un atome est recouvert par un autre, il est considéré comme immobile et le reste tant que l'atome situé dessus ne s'est pas déplacé.
- Les mouvements verticaux sont autorisés. En effet, les séquences de tirs employées ne remplissent jamais une couche exactement. Or, si les mouvements verticaux étaient interdits, les plans horizontaux contiendraient différentes quantités d'atomes de métal, selon le nombre de tirs sur la cible qu'il y aurait eu pendant le remplissage de la couche. Ce n'est pas le cas, les fils que nous modélisons sont droits et n'ont pas de variations brutales de diamètre d'un plan à l'autre. Il y a donc une certaine mobilité verticale. Dans notre cas, un atome situé à la position (x, y, z) peut diffuser vers la position $(x, y+1, z+1)$ par exemple, tant qu'un atome se trouve juste en dessous de lui. Les mouvements verticaux de toute amplitude sont autorisés. En effet, dans le cas des nanofils semi-conducteurs fabriqués selon la méthode Vapeur-Liquide-Solide [117, 118], les atomes sur le substrat diffusent verticalement le long des nanofils sur plusieurs dizaines de nanomètres. Nous autorisons donc une diffusion verticale, en considérant que le temps de l'événement *diffusion d'amplitude vertical* z est proportionnel à z^2 , car c'est un phénomène de diffusion. Ainsi, dans le cadre du Monte-Carlo cinétique, plus z est grand, moins le mouvement est probable.
- Expérimentalement, nous pouvons évaluer la quantité de matière apportée lors de chaque dépôt. Selon les conditions de croissance, entre vingt et trente dépôts sont nécessaires pour compléter une monocouche. Par ailleurs, si l'on dépose des nanofils avec une séquence $(12 - 6)$, c'est-à-dire que 33% des tirs sont effectués sur la cible des nanofils, on constate que les nanofils occupent un volume compris entre 8% et 10% de la couche mince élaborée. Ainsi, on dépose trois à quatre fois moins de matériau des nanofils que de matériau de la matrice en volume. Dans les simulations, nous supposons donc que 25 dépôts sont nécessaires pour remplir une couche et qu'un dépôt de l'espèce des nanofils apporte quatre fois moins de particules qu'un dépôt de l'espèce de la matrice.

Avec ces hypothèses, nous pouvons déterminer les processus possibles lors de la croissance et calculer leur constante de temps.

II.4 Calcul des énergies de barrière

Comme nous l'avons vu précédemment, calculer les constantes de temps des processus de diffusion se ramène, en utilisant la théorie de l'état de transition, à calculer la barrière d'énergie à franchir. Nous faisons l'hypothèse d'additivité des voisins. C'est un modèle utilisé régulièrement pour les calculs d'énergies de barrière en Monte Carlo cinétique [101, 110, 115, 119]. Nous supposons que la présence ou non de plus proches voisins autour du site initial et du site d'arrivée de l'atome diffusant change l'énergie E de la barrière de diffusion à franchir. La modification de l'énergie se fait de manière additive, comme si chaque voisin formait une liaison avec l'atome diffusant et que cette liaison facilitait ou empêchait la diffusion selon que le voisin se trouve proche du site initial ou du site final :

$$E = E_0 + n_1 \Delta E \quad (2.5)$$

où E_0 est l'énergie de la barrière diffusion sans aucun voisin autour de l'atome diffusant, n_1 est le nombre de voisins à prendre en compte et ΔE est la correction en énergie apportée par un voisin.

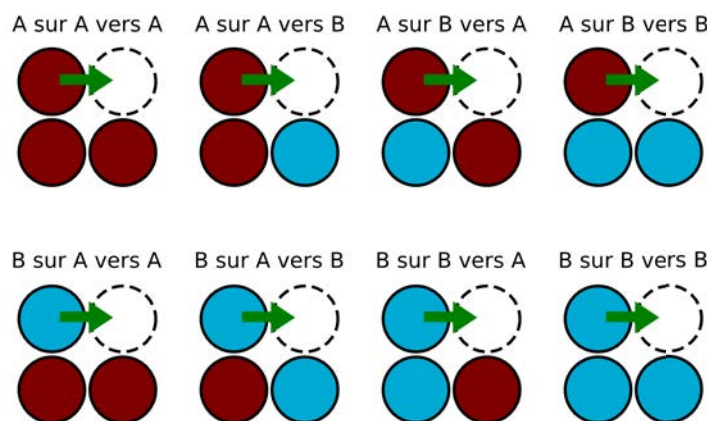


FIGURE 2.4: Les huit cas de figure pour la barrière de diffusion E_0 . La vue est de côté. L'espèce A est représentée en rouge, l'espèce B est représentée en bleu. L'atome diffuse dans le sens de la flèche vers le site indiqué en pointillés.

Il faut maintenant déterminer E_0 , ΔE et quels voisins prendre en compte dans n_1 . Le modèle présenté ici est le modèle utilisé dans [101] par exemple. Tout d'abord, pour la barrière de diffusion E_0 , l'espèce de l'atome diffusant, l'espèce de l'atome situé en dessous

du site de départ de la diffusion, et celle de l'atome situé juste en dessous du site final sont prises en compte. On obtient huit possibilités (voir figure 2.4) :

- A sur A vers A , d'énergie de barrière $E_{A/A \rightarrow A}$,
- A sur A vers B , d'énergie de barrière $E_{A/A \rightarrow B}$,
- A sur B vers A , d'énergie de barrière $E_{A/B \rightarrow A}$,
- A sur B vers B , d'énergie de barrière $E_{A/B \rightarrow B}$,
- B sur A vers A , d'énergie de barrière $E_{B/A \rightarrow A}$,
- B sur A vers B , d'énergie de barrière $E_{B/A \rightarrow B}$,
- B sur B vers A , d'énergie de barrière $E_{B/B \rightarrow A}$,
- B sur B vers B , d'énergie de barrière $E_{B/B \rightarrow B}$,

On obtient huit paramètres. En pratique, afin de limiter leur nombre, on choisit $E_{A/B \rightarrow A} = E_{A/B \rightarrow B}$ et $E_{B/A \rightarrow A} = E_{B/A \rightarrow B}$.

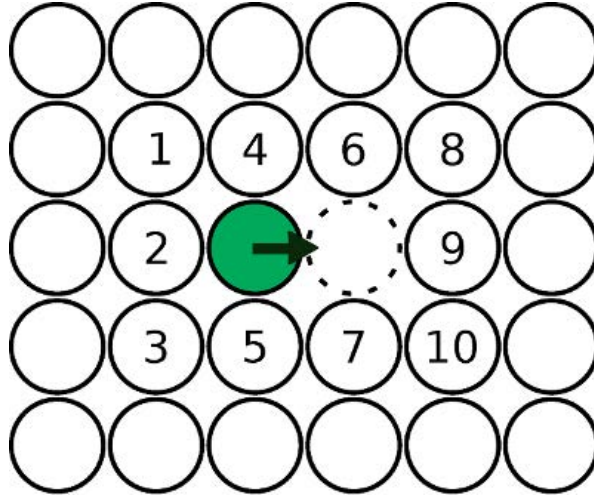


FIGURE 2.5: Indexation des voisins d'un atome diffusant. La vue est de dessus, tous les atomes représentés sont dans le même plan $z = \text{cte}$. L'atome diffusant est en vert, la diffusion se fait vers le site voisin, indiqué en pointillé, dans le sens de la flèche. Les voisins sont indexés de 1 à 10.

Ensuite, l'énergie de la barrière est modifiée de cette manière par les voisins (les voisins situés dans le plan de l'atome diffusant sont indexés figure 2.5, afin de faciliter les explications) :

$$E = E_0 + n_1 \Delta E - n_2 \Delta E \quad (2.6)$$

où n_1 est le nombre d'atomes situés dans les positions 2, 4 et 5 de la figure 2.5 et n_2 est le nombre d'atomes situés dans les positions 6, 7 et 9. Dans ce modèle, on suppose que la présence d'atomes de la même espèce que l'atome diffusant autour du site initial le stabilise et augmente l'énergie de la barrière de diffusion. Au contraire, si les atomes situés autour du site d'arrivée sont de la même espèce que l'atome diffusant, alors la barrière est abaissée et la diffusion est favorisée.

Dans notre modélisation à deux espèces, la valeur de ΔE n'est pas unique. Selon que l'atome voisin est ou n'est pas de la même espèce que l'atome diffusant, la valeur de ΔE est différente. On obtient donc quatre cas :

- atome diffusant A et voisin A, de correction ΔE_{AA} ,
- atome diffusant A et voisin B, de correction ΔE_{AB} ,
- atome diffusant B et voisin A, de correction ΔE_{BA} ,
- atome diffusant B et voisin B, de correction ΔE_{BB} ,

que l'on ramène à trois en considérant que les valeurs de ΔE_{AB} et ΔE_{BA} sont les mêmes.

Enfin, on considère que lorsqu'un atome diffuse sur un plan au dessus de son plan de départ, alors il rompt une liaison avec l'atome qui est son voisin au départ et sur lequel il se retrouve à l'arrivée (voir figure 2.6). Il reste maintenant à donner la valeur numérique de $E_{A/A \rightarrow A}$, $E_{A/A \rightarrow B}$, $E_{A/B \rightarrow B}$, $E_{B/B \rightarrow B}$, $E_{B/B \rightarrow A}$, $E_{B/A \rightarrow A}$, ΔE_{AA} , ΔE_{AB} et ΔE_{BB} . Le nombre de paramètres restant à évaluer peut sembler grand, mais l'hypothèse d'additivité des voisins a en fait contribué à réduire grandement ce nombre. En effet, Merikosvki *et coll.* [120] se sont intéressés à la diffusion du nickel sur une surface du nickel et isolent 19 mécanismes de diffusion différents dont ils donnent la valeur de la barrière d'énergie associée. L'hypothèse d'additivité diminue le nombre de paramètres de 19 à 2, la barrière de diffusion E_0 et la correction apportée par chaque voisin ΔE .

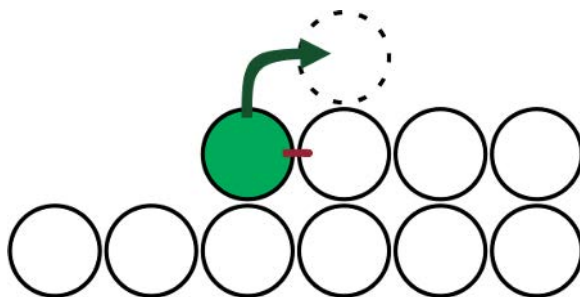


FIGURE 2.6: Un atome diffusant vers le plan situé au dessus de sa position initiale (vue de côté). Lors de ce mouvement, on considère que la liaison rouge est rompue.

Intéressons-nous tout d'abord aux paramètres de l'espèce A, qui représente le métal des nanofils. Tung *et coll.* [121] ont déterminé la barrière de diffusion du nickel sur une surface (100) de nickel expérimentalement, par *Field ion micrograph*. Ils trouvent une valeur de 0.63 eV. D'autres auteurs ont évalués cette grandeur numériquement. Par exemple, Mehl *et coll.* [119] ont calculé les coefficients de diffusion du nickel sur du nickel (100) en utilisant des simulations du type *Embedded Atom Methods*. Dans leur modélisation, ils font l'hypothèse d'additivité des voisins. Ils évaluent la barrière de diffusion sans voisins à $E_0 = 0.645$ eV, avec la correction apportée par chaque voisin égale à $\Delta E = 0.326$ eV. Merikosvki *et coll.* [120] ont utilisé les mêmes méthodes de simulations, mais n'ont pas fait d'hypothèse d'additivité des voisins. À la place, ils établissent une liste de mouvements possibles pour un atome de nickel sur une surface Ni(100) plate ou avec marche. Ils

trouvent une barrière d'énergie pour la diffusion de $E_0 = 0.631$ eV. La barrière de diffusion pour un atome s'éloignant d'une marche est de $E_0 = 1.014$ eV (ce qui correspond à une augmentation en énergie due à la liaison avec la barrière égale à $E_0 = 0.383$ eV). Ainsi, à partir de ces valeurs, nous décidons de prendre $E_{A/A \rightarrow A} = 0.65$ eV et $\Delta E_{AA} = 0.35$ eV.

Aucune étude portant sur la diffusion du nickel ou du cobalt sur du titanate de strontium ou de la cérine ne semble avoir été réalisée. Par contre, la diffusion de monomères de métal sur MgO a été étudiée. Dong *et coll.* [122] ont évalué numériquement la barrière de diffusion du nickel sur MgO à 0.993 eV. C'est une valeur plutôt grande par rapport à d'autres espèces (0.45 eV pour Ca sur MgO [123], 0.36 eV pour Cu sur MgO [123]), cela semble venir du fait que l'énergie d'adhésion du nickel sur MgO est plus grande que celle d'autres espèces métalliques [124]. Généraliser ce résultat n'est pas évident. En effet, les surfaces de MgO et de (Sr,Ba)TiO₃ ou CeO₂ ne sont pas les mêmes. Cependant, dans tous ces cas, l'interaction entre un atome diffusant de cobalt ou de nickel et la surface est une interaction du type métal-oxyde. Nous supposons que l'interaction partage des caractéristiques dans ces trois cas. Ainsi, nous choisissons $E_{A/B \rightarrow B} = 1$ eV. D'après nos hypothèses, on a aussi $E_{A/B \rightarrow A} = 1$ eV.

Enfin, la croissance de cobalt et de nickel sur le titanate de strontium se fait à trois dimensions [125, 126]. La valeur $E_{A/A \rightarrow B}$ doit permettre de reproduire ce résultat expérimental. Nous avons conduit des simulations lors desquelles un dixième de monocouche de l'espèce A a été déposé en dix impulsions lasers à une fréquence de 10 Hz, après quoi le système a évolué librement pendant dix secondes. Ces simulations ont été conduites pour différentes valeurs de $E_{A/A \rightarrow B}$. Les résultats de quatre simulations différentes sont représentés figure 2.7. La plus petite énergie à partir de laquelle l'espèce A adopte une croissance tridimensionnelle est $E_{A/A \rightarrow B} = 1.3$ eV. Nous choisissons cette valeur dans notre modèle.

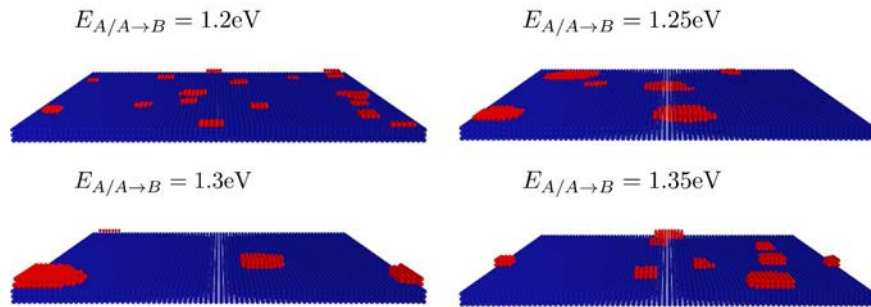


FIGURE 2.7: Choix de la valeur de $E_{A/A \rightarrow B}$. Pour ces quatre simulations, un dixième de monocouches d'espèce A ont été déposés en dix tirs d'ablation laser à une fréquence de 10 Hz. Ensuite, le système est laissé libre d'évoluer pendant dix secondes. Les images représentent l'état final pour quatre valeurs différentes de $E_{A/A \rightarrow B}$.

Intéressons-nous ensuite aux paramètres de l'espèce B, qui représente l'oxyde de la matrice. En analysant les oscillations RHEED lors de la croissance de SrTiO_3 par ablation laser pulsé, Li *et coll.* [127] ont calculé une énergie de barrière de 0.3 eV pour la diffusion de cellules unitaires SrTiO_3 sur une surface de SrTiO_3 . Lippmaa *et coll.* évaluent l'énergie d'activation pour la diffusion de surface à 3.3 eV [128]. Cependant, dans ces deux cas, la barrière calculée ne rend pas compte de la présence ou non de voisins autour de l'atome diffusant. En particulier, dans [128], il est expliqué que la valeur mesurée correspond à l'énergie nécessaire pour qu'une espèce se détache d'un îlot situé à la surface. Dans le cadre de notre modèle, cette énergie correspond donc à l'énergie de diffusion corrigée par la présence de plusieurs voisins autour du site initial de la diffusion. Zhang *et coll.* [115] ont modélisé la croissance de SrTiO_3 par Monte-Carlo cinétique. Ils ont fait l'hypothèse d'additivité des voisins et ont pris une énergie de barrière $E_0 = 0.3 \text{ eV}$ et une correction par les voisins de $\Delta E = 0.5 \text{ eV}$. Ces valeurs ne permettent pas d'atteindre la valeur de 3.3 eV déterminée par Lippmaa *et coll.*, même avec quatre voisins pour l'espèce diffusante. Hong *et coll.* [129] ont déterminé numériquement les énergies de barrière dans le cas de la croissance homoépitaxiale de SrTiO_3 orienté (100). Selon l'espèce de l'atome diffusant (Sr, Ti ou O) et la surface (SrO ou TiO_2), les auteurs ont calculé des hauteurs de barrière comprises entre 0.3 eV et 1.5 eV. La valeur $E_0 = 0.3 \text{ eV}$ est donc plutôt une limite inférieure de barrière. Afin de rester dans les valeurs utilisées numériquement et de reproduire malgré tout les résultats expérimentaux, nous choisissons ces valeurs pour nos simulations : $E_{B/B \rightarrow B} = 0.5 \text{ eV}$ et $\Delta E_{BB} = 0.7 \text{ eV}$.

Aucune étude ne donne de valeur pour $E_{B/B \rightarrow A}$. Cependant, Kim *et coll.* ont étudié la possibilité de moduler la composition de nanocolonnes en hétéro-épitaxie dans une matrice le long de la direction de croissance [130]. Ils proposent par exemple d'insérer une barrière de matrice au milieu des fils. Ils ont montré qu'il est nécessaire d'ajouter plusieurs monocouches de matrice pour qu'elle recouvre les nanofils. Cela peut se traduire par une barrière du mouvement de la matrice vers les nanofils. La valeur de $E_{B/B \rightarrow A}$ doit rendre compte de ce phénomène. Nous choisissons $E_{B/B \rightarrow A} = 0.5 \text{ eV}$. Par ailleurs, aucune étude ne nous permet de donner de valeur pertinente à $E_{B/A \rightarrow A}$ et à $E_{B/A \rightarrow B}$. Toutefois, en pratique, ces paramètres n'interviennent que rarement au cours des simulations. On choisit de les prendre à égaux à $E_{B/B \rightarrow B}$. On a donc $E_{B/A \rightarrow A} = 0.5 \text{ eV}$ et $E_{B/A \rightarrow B} = 0.5 \text{ eV}$. Notons que la valeur des paramètres $E_{B/A \rightarrow A}$ et $E_{B/A \rightarrow B}$ n'est pas importante. En pratique, les simulations montrent que les changer ne modifie pas le résultat final.

Enfin, nous ne pouvons pas donner de valeur pour δE_{AB} . Nous pouvons supposer que l'énergie de liaison entre deux espèces différentes est plus faible que l'énergie de liaison entre atomes d'une même espèce, de manière à déclencher la ségrégation de phase, mais nous ne pouvons pas le justifier plus précisément, ni en dire plus. Cette valeur sera fixée

à l'aide des premières simulations, le critère étant que des nanofils doivent se former à la température de croissance.

II.5 D'un point de vue technique

Le code, tel qu'il a été écrit dans cette thèse, fonctionne sur un système de listes. Chaque liste correspond à un type de mouvement possible et contient tous les atomes susceptibles de le réaliser. Vu les hypothèses du modèle mis en œuvre ici, un mouvement est défini totalement par l'atome effectuant le mouvement et ses voisins. L'atome en mouvement, l'atome situé en dessous de la position de départ et l'atome situé en dessous de la position d'arrivée peuvent être de l'espèce *A* ou de l'espèce *B*. Cela donne 8 possibilités différentes. Ensuite, la position de départ peut avoir jusqu'à 4 voisins, chacun de type *A* ou de type *B*. Cela fait 15 possibilités différentes. Le même décompte est valable pour la position d'arrivée. Au total, il y a donc $15 \times 15 \times 8 = 1800$ types de mouvements différents, soit 1800 listes.

On peut envisager de travailler directement avec des listes. Chaque liste contient la liste des coordonnées des atomes susceptibles de réaliser le mouvement correspondant. On tire aléatoirement un mouvement à effectuer, puis on choisit aléatoirement un des atomes contenus dans cette liste. Cette version du code présente deux désavantages. D'une part, elle demande beaucoup de mémoire, car il faut stocker les 1800 listes, dont on ne connaît pas la taille *a priori*. D'autre part, l'algorithme passe la majeure partie de temps à gérer ces listes. C'est l'étape limitante. Une autre solution est de ne pas effectivement remplir les listes, mais de garder en mémoire leur taille uniquement. Par exemple, lorsque l'on dépose un atome, on détermine ses mouvements possibles en évaluant son environnement, et on ajoute 1 aux tailles des listes correspondant à ces mouvements. Lorsqu'un atome se déplace, on enlève 1 aux tailles des listes correspondant aux mouvements possibles dans sa position de départ et on ajoute 1 aux tailles des listes correspondant aux mouvements possibles dans sa position d'arrivée. Cette version ne présente pas les deux désavantages cités précédemment et est plus modulable que la version avec liste. Au cours de cette thèse, les deux versions de l'algorithme, avec et sans listes, ont été mises en œuvre. La version sans listes est plus rapide, c'est celle-ci qui a été utilisée dans toutes les simulations présentées dans la partie suivante.

Ainsi, l'algorithme effectivement mis en œuvre est le suivant :

- Dans l'état initial, on connaît la taille de chaque liste, c'est-à-dire le nombre d'atomes susceptibles d'effectuer chacun des 1800 mouvements possibles.
- On choisit un type de mouvement. Le choix est fait en fonction de la probabilité de chaque mouvement et du nombre d'atomes pouvant effectuer les mouvements.

- On connaît le nombre d'atomes N_0 susceptibles de réaliser ce mouvement, car on connaît la taille de la liste correspondante. Alors, on tire un nombre aléatoire entier N_r compris entre 1 et N_0 . On parcourt la surface de croissance et à chaque fois qu'on tombe sur un atome susceptible de réaliser le mouvement, on incrémente un compteur. Lorsque le compteur atteint N_r , on choisit cet atome pour réaliser le mouvement.
- On réalise effectivement le mouvement. On met à jour la surface de croissance en déplaçant effectivement l'atome choisi. On évalue le nouvel environnement de l'atome ainsi que l'environnement de chacun de ses voisins. On met à jour la taille des listes en conséquence et on recommence.

L'algorithme a été codé en Fortran. Il a été écrit intégralement dans le cadre de cette thèse. Il contient environ 3000 lignes.

II.6 Bilan

Dans cette partie, nous avons décrit le code de Monte-Carlo cinétique écrit au cours de cette thèse. On décrit les mouvements de diffusion possibles à la surface de croissance. La probabilité de chaque mouvement dépend de la barrière d'énergie à franchir lorsqu'un atome le réalise. Les barrières d'énergies sont définies par la présence ou non de voisins autour des positions de départ et d'arrivée du mouvement.

III Simulations de la croissance de nanofils en matrice

Dans cette partie, les résultats de simulations sont présentés et comparés aux mesures expérimentales. Dans toutes les figures, les atomes de l'espèce A , qui symbolise le métal des nanofils, sont représentés par des sphères rouges opaques. Les atomes de l'espèce B , l'oxyde de la matrice, sont représentés par des sphères bleues transparentes.

III.1 Croissance de nanofils

Tout d'abord, nous simulons le dépôt de 40 couches monoatomiques sur un substrat carré de (50×50) sites. Le but de cette étude n'est pas de reproduire les résultats expérimentaux en terme de diamètre et densité des fils, mais simplement de comprendre les conditions d'auto-assemblage. On ne forme donc qu'un seul fil dans la cellule de simulations.

Mécanismes d'auto-assemblage

La figure 2.8 montre les étapes successives lors de la croissance, pour une séquence (18–3). La température choisie est $T = 870 \text{ K}$, ce qui est une valeur proche des températures de croissance expérimentales. Pour ces simulations, $\delta E_{AB} = 0.1 \text{ eV}$. Cette valeur est discutée par la suite. Les étapes de la croissance peuvent être décrites de cette manière :

- La figure 2.8(a) montre la situation après les trois premiers dépôts de l'espèce A . Les atomes de l'espèce A s'agrègent sur la surface de croissance et forment des îlots, trois ici. Après le temps d'attente lors du changement de cible et après les dix-huit dépôts de l'espèce B (figure 2.8(b)), ces trois îlots ont fusionné et il n'en reste qu'un. Rappelons que le temps de passage d'une cible à l'autre est de trois secondes environ. Par ailleurs, une monocouche de l'espèce B est quasiment complète et une nouvelle a été commencée. La couche quasi-complète entoure l'îlot d'espèce A , sans le recouvrir.
- Lors des trois dépôts suivants d'espèce A (figure 2.8(c)), deux petits îlots d'espèce A se forment, et certains atomes déposés s'attachent à l'îlot pré-existant. Lors des dépôts de B suivants (figure 2.8(d)), les petits agrégats disparaissent et viennent alimenter l'îlot principal. À nouveau, les dépôts d'espèce B complètent quasiment une couche atomique en entourant l'îlot d'espèce A et en commencent une nouvelle.
- Lors des séquences suivantes (figures 2.8(e) et (f) pour la troisième séquence), le mécanisme continue : les atomes d'espèce A sont déposés en trois tirs. Soit ils se lient directement au gros îlot en croissance, soit ils forment des îlots qui sont absorbés par le nanofil par mûrissement d'Ostwald pendant le changement de cible et le dépôt d'espèce B . Lors des dix-huit dépôts d'espèce B , la matrice remplit presque une monocouche. Elle entoure le nanofil, sans le recouvrir. Ainsi, séquence par séquence, on construit le nanofil d'espèce A , dans la matrice de B . Les figures 2.8(g) et (h) montrent l'état du système après la cinquième séquence, puis après la dixième.

Ainsi, le mécanisme d'auto-assemblage peut s'expliquer de cette manière : le métal forme des îlots à la surface de l'oxyde. Ensuite, pendant le changement de cible et lors du dépôt de matrice, le mûrissement d'Ostwald fait que seuls les plus gros îlots de métal subsistent. Lorsque l'on dépose la matrice, l'oxyde entoure ces îlots sans les recouvrir, car un tir dépose environ 0.1 \AA de matière. Quand on recommence la séquence et qu'on dépose du métal à nouveau, celui-ci vient se greffer sur les îlots métalliques préexistants, soit directement, soit par mûrissement d'Ostwald lors du temps de relaxation dû aux changements de cible. Ainsi, aucun autre îlot ne se forme lors de cette deuxième séquence, et les îlots qui étaient déjà présents grandissent. Lors du dépôt d'oxyde, la matrice continue d'entourer

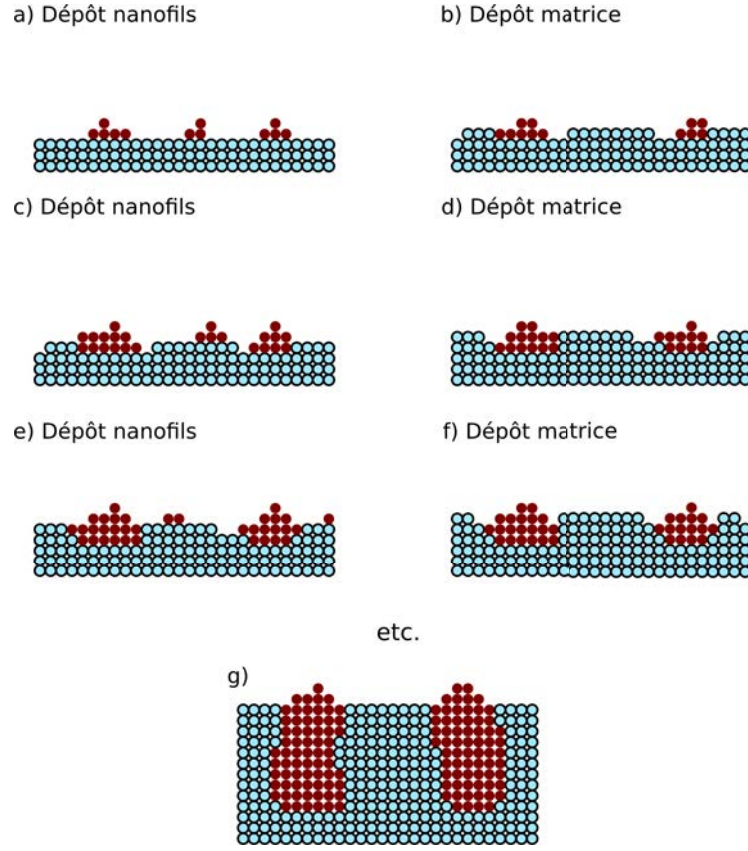


FIGURE 2.9: Représentation schématique du mécanisme d'auto-assemblage lors de la croissance des nanofils en matrice.

les îlots métalliques. Une représentation schématique de ce mécanisme est montrée figure 2.9. On confirme le mécanisme proposé dans [131]. De proche en proche, on construit les nanofils et la matrice. Insistons sur le fait que la croissance des nanocolonnes et celle de la matrice se font en même temps dans cette méthode.

Valeur du paramètre δE_{AB}

Nous n'avons pas pu déterminer la valeur du paramètre δE_{AB} dans la partie précédente, nous le faisons donc ici, à partir des résultats des simulations. La figure 2.10 présente le résultat de quatre simulations pour quatre valeurs de δE_{AB} différentes : $\delta E_{AB} = 0.0$ eV, $\delta E_{AB} = 0.1$ eV, $\delta E_{AB} = 0.2$ eV et $\delta E_{AB} = 0.3$ eV. Pour $\delta E_{AB} = 0.0$ eV, sept couches ont été déposées. Pour les autres, vingt couches ont été déposées. La température de la simulation est $T = 870$ K, ce qui est l'ordre de grandeur des températures de croissance. Pour $\delta E_{AB} = 0.0$ eV (figure 2.10(a)), l'espèce A ne forme pas de nanocolonne, mais reste en agrégat au-dessus de la matrice. À chaque fois qu'une couche de la matrice est remplie, l'agrégat d'atome A diffuse au-dessus de cette couche. La ségrégation de phase est trop forte. Pour $\delta E_{AB} = 0.1$ eV (figure 2.10(b)), on observe effectivement la formation de nanofils. Pour $\delta E_{AB} = 0.2$ eV (figure 2.10(c)) et $\delta E_{AB} = 0.3$ eV (figure 2.10(d)), des

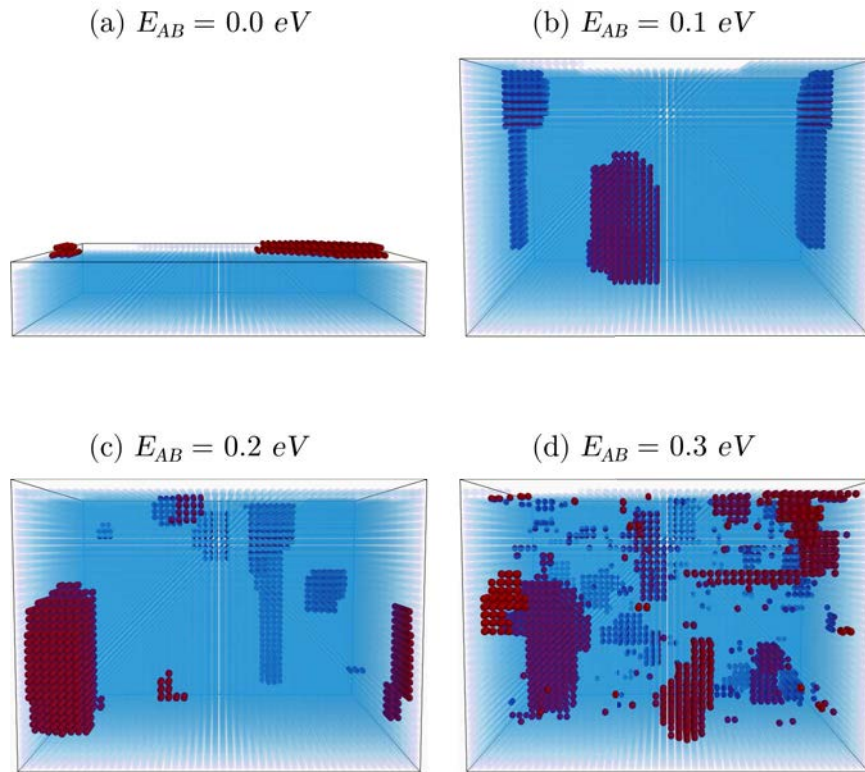


FIGURE 2.10: Dépôts pour différentes valeurs de δE_{AB} sur un substrat de (50×50) sites². La séquence de déposition est $(18 - 3)$. (a) $\delta E_{AB} = 0.0$ eV, 10 plans déposés. (b) $\delta E_{AB} = 0.1$ eV, 40 plans déposés. (c) $\delta E_{AB} = 0.2$ eV, 40 plans déposés. (d) $\delta E_{AB} = 0.3$ eV, 40 plans déposés.

agrégats ne correspondant pas à des nanocolonnes se forment (agrégats isotropes en forme, horizontaux, etc.). Par ailleurs, il y a des atomes A isolés dans la matrice B . Nous n'observons pas de tels éléments en microscopie électronique à transmission dans nos échantillons, uniquement des nanofils.

La valeur $\delta E_{AB} = 0.0$ eV donne des atomes de métal trop libres lors de la croissance, tandis que les atomes des deux espèces sont trop liés pour $\delta E_{AB} = 0.2$ eV. La valeur $\delta E_{AB} = 0.1$ eV est donc bien adaptée pour reproduire les résultats expérimentaux.

Influence de la température

La figure 2.11 montre des dépôts sur un substrat de (50×50) sites réalisés à différentes températures : 700 K (15 monocouches déposés), 730 K (20 monocouches déposées), 760 K (40 monocouches déposées) et 790 K (40 monocouches déposées). À 700 K, l'espèce A ne forme pas de nanofils, mais plutôt des *clusters* dans la matrice de l'espèce B . La température n'est pas assez élevée pour suffisamment activer la diffusion de l'espèce A et le mûrissement d'Ostwald. Autrement dit, les atomes de l'espèce A ne diffusent pas assez

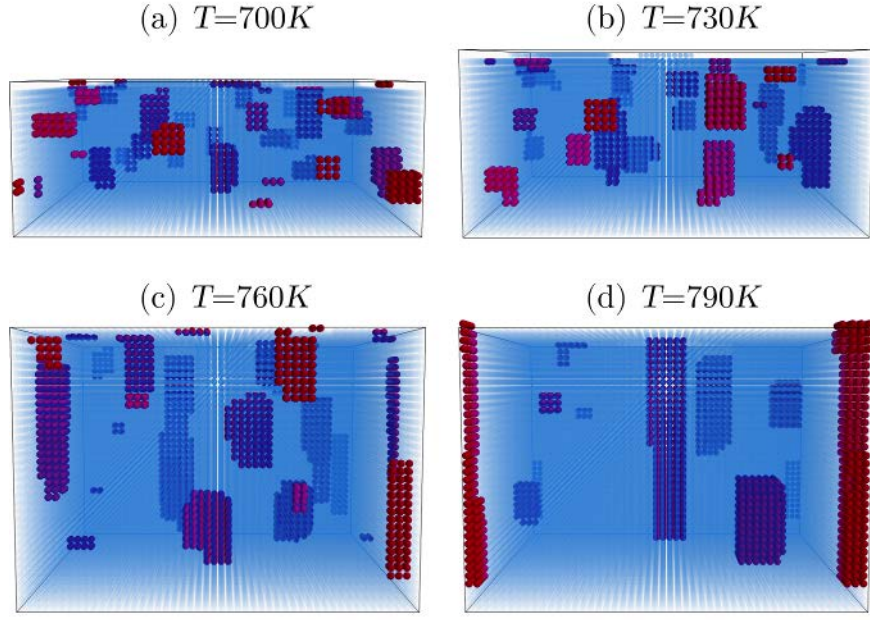


FIGURE 2.11: Dépôts à différentes températures sur un substrat de (50×50) sites. La séquence de déposition est $(18 - 3)$. (a) Croissance réalisée avec $T = 700\text{ K}$, 15 monocouches ont été déposées. (b) Croissance réalisée avec $T = 730\text{ K}$, 15 monocouches ont été déposées. (c) Croissance réalisée avec $T = 760\text{ K}$, 15 monocouches ont été déposées. (d) Croissance réalisée avec $T = 790\text{ K}$, 15 monocouches ont été déposées.

et n'atteignent pas les gros îlots avant d'être recouverts par la matrice. Il y a formation de nouveaux îlots à côté des îlots pré-existants. Il n'y a pas de formation de nano-colonnes. Dans la figure 2.11(a), les clusters s'étendent en moyenne sur 4.5 monocouches. Lorsque la température augmente, ces inclusions s'allongent dans la direction de croissance. À 730 K, les agrégats s'étendent sur 6.5 monocouches. À 760 K, les agrégats s'étendent sur 8.5 monocouches. Nous voyons apparaître des nanocolonnes, avec d'autres inclusions peu allongées. À 790 K, les agrégats s'étendent sur 15 monocouches en moyenne. Deux éléments traversent entièrement la couche déposée, deux autres s'étendent sur une dizaine de monocouches. Cependant, il reste des petits agrégats dans la matrice. Atteindre 820 K est nécessaire pour former uniquement des nanofils dans la matrice (voir les figures 2.12, 2.15 et 2.19 qui montrent des simulations conduites à 820 K).

Ainsi, travailler à haute température permet de nous assurer que les nanofils ne s'interrompent pas au milieu de la couche déposée.

Bilan

Jusque là, nous avons étudié la formation d'un nanofil. Nous avons déterminé la valeur du paramètre δE_{AB} et la valeur de température qui permettent d'obtenir des nanofils.

Dans la partie suivante, nous présentons des simulations réalisées dans des cellules plus grandes, afin d'avoir plusieurs nanofils.

III.2 Comparaison à l'expérience

Paramètres des simulations

Nous comparons maintenant les résultats des expériences aux simulations numériques. Les dépôts se font sur un substrat carré de (80×80) sites, avec conditions aux limites périodiques. Cette taille de substrat ne permet d'obtenir que quelques nanofils (environ cinq) dans la cellule. Ainsi, on ne peut pas reproduire des variations subtiles de densité. Cependant, on va pouvoir observer les tendances générales. Par ailleurs, les simulations sont conduites à $T = 820$ K. C'est une température plus basse que la température réelle des expériences (qui est autour de $T = 900$ K), mais augmenter la température allonge considérablement la durée des simulations. Chaque simulation présentée ici prend environ une semaine sur un ordinateur de bureau. Enfin, avant le début de l'apport séquentiel des deux espèces, deux couches environ d'espèce B sont déposées, afin de simuler la couche tampon.

Séquences multiples

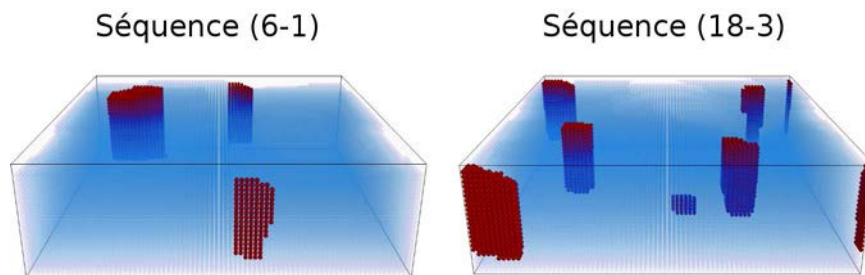


FIGURE 2.12: Simulations d'un dépôt de vingt couches pour deux séquences différentes. À gauche, la séquence de dépôt est $(6-1)$, à droite, $(18-3)$. La température des simulations est de $T = 820$ K, la dimension du substrat est de (80×80) sites.

Nous étudions ici le cas des séquences multiples, c'est-à-dire que l'on compare des séquences de croissance $(6-1)$ et $(18-3)$. Dans le cas des nanofils de cobalt en matrice de cérine, nous avons vu que les fils sont moins denses et ont un plus grand diamètre dans le cas de la séquence $(6-1)$. Ce résultat est suggérée dans le cas des nanofils d'alliage $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$ en matrice de titanate de strontium et de baryum. La figure 2.12 montre le résultat de deux simulations, l'une avec une séquence de dépôt $(6-1)$, l'autre avec $(18-3)$. les simulations reproduisent l'expérience : il y a uniquement deux fils pour la

séquence $(6-1)$, contre quatre pour la séquence $(18-3)$. Puisque l'apport relatif d'espèce A et d'espèce B est le même dans les deux cas, le diamètre des fils dans le cas de la séquence $(18-3)$ est bien plus petit que dans le cas $(6-1)$. On reproduit bien les résultats expérimentaux, au moins au niveau des tendances.

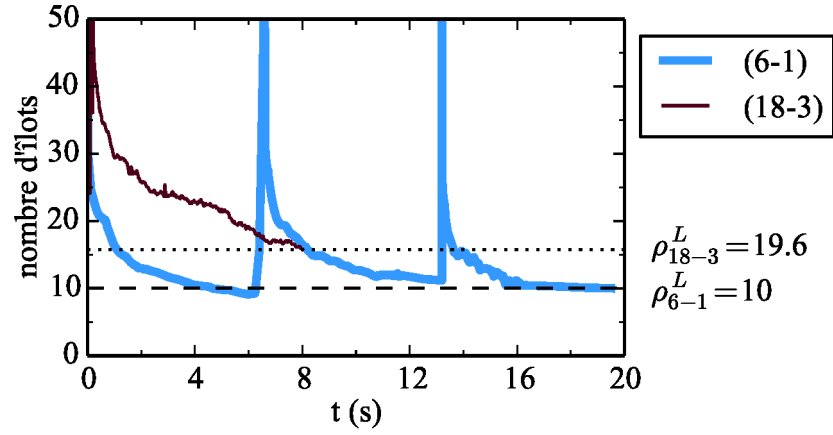


FIGURE 2.13: Évolution du nombre d'îlots à la surface du substrat au cours du temps pour deux séquences de tirs différentes. Le substrat fait (128×128) sites. En trait épais continu bleu, le nombre d'îlots pour des dépôts de l'espèce A correspondant à une séquence $(6-1)$. En trait fin continu rouge, le nombre d'îlots pour des dépôts de l'espèce A correspondant à une séquence $(18-3)$. En trait tirets (resp. pointillé) noir, la valeur final du nombre d'îlots pour la séquence $(6-1)$ (resp. $(18-3)$) notée ρ_{6-1}^L (resp. ρ_{18-3}^L). L'exposant L indique que c'est la valeur limite.

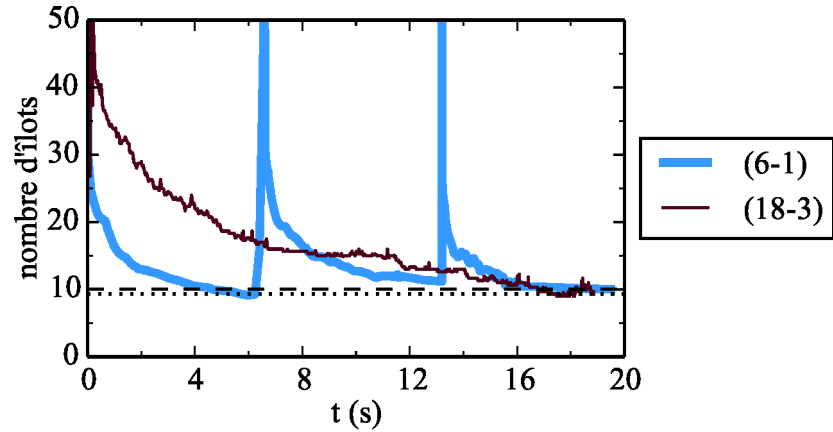


FIGURE 2.14: Mêmes simulations que pour la figure 2.13, sauf qu'on augmente le temps de relaxation lors de la simulation correspondant à une séquence $(18-3)$. Les simulations pour $(6-1)$ et pour $(18-3)$ ont ici la même durée.

Afin d'expliquer ce changement de densité et de diamètre de fils, nous avons conduit des simulations au cours desquelles seuls les trois premiers tirs sur l'espèce A ont été réalisés. Plus précisément, dans le cas de la séquence $(18-3)$, trois dépôts d'espèce A séparés de $0.1s$ ont été réalisés. Ensuite, le système a été laissé libre d'évoluer pendant $7.8s$, ce qui est le temps nécessaire pour la rotation des cibles et le dépôt de l'espèce B en 18 tirs dans

les simulations. Dans le cas de la séquence $(6-1)$, trois dépôts d'espèce A séparés de 6.6 s ont été simulés. La durée entre chaque tir correspond au temps de rotation des cibles et à la durée du dépôt de l'espèce B en six tirs. Les simulations ont été conduites à 820 K, sur un substrat carré de (128×128) sites (le substrat a été agrandi afin d'améliorer la statistique). L'évolution de la densité d'îlots au cours du temps est représentée figure 2.13. Les simulations ont été reproduites cinq fois et les données moyennées, afin d'améliorer la statistique.

À chaque tir, la densité d'îlots augmente brutalement. Cela s'explique par le fait qu'au moment d'un dépôt, les atomes apportés sur le substrat sont isolés. Il y a donc un grand nombre d'îlots, la plupart étant des monomères, voire des dimères. Entre chaque dépôt, la densité d'îlots diminue : il n'y a pas d'apport d'atomes pour compenser le mécanisme de mûrissement d'Ostwald. Les îlots les plus petits disparaissent, absorbés par les plus gros. Par ailleurs, l'état final des deux simulations n'est pas le même. Pour la séquence $(18-3)$, il y a plus d'îlots ($\rho_{18-3} = 19.6$ sur la courbe) que pour la séquence $(18-3)$ ($\rho_{6-1} = 15$). On retrouve bien les résultats expérimentaux et de simulations de croissance des nanofils.

La figure 2.13 montre qu'une séquence $(18-3)$ et trois séquences $(6-1)$ n'ont pas la même durée, alors qu'elles apportent la même quantité de matière. Plus précisément, une séquence $(18-3)$ est plus courte. Cela correspond effectivement à ce qui est observé expérimentalement, car lors de trois séquences $(6-1)$, il y a six changements de cibles, contre deux seulement pour une séquence $(18-3)$. Afin d'étudier l'influence de cette différence de durée, nous avons refait ces simulations, en augmentant le temps de libre évolution pour la séquence $(18-3)$. Ainsi, trois dépôts d'espèce A séparés de 0.1 s ont été réalisés. Ensuite, le système a été laissé libre d'évoluer pendant 19.6 s, ce qui est le temps nécessaire pour que la durée totale soit égale à celle des simulations de la séquence $(6-1)$. Dans l'état final, la densité d'îlots est identique pour la séquence $(6-1)$ et pour la séquence $(18-3)$ allongée.

Ainsi, le fait qu'il y ait plus de fils et qu'ils aient un diamètre plus petit pour la séquence $(18-3)$ est une conséquence du fait que le mûrissement d'Ostwald dure moins longtemps. En effet, dans cette séquence, il y a trois fois moins de changement de cibles au total, ce qui raccourcit la durée de croissance de la couche mince. Par ailleurs, cette dépendance s'explique uniquement en étudiant l'évolution des îlots de métal, sans même prendre en compte l'influence de la matrice lors de la croissance. Ainsi, seule l'évolution du nombre d'îlots d'espèce A détermine la densité des fils ici. Notons enfin que la densité des fils est déterminée par les premiers dépôts de la croissance, par le remplissage de la première couche. Ce constat avait déjà été fait dans [101].

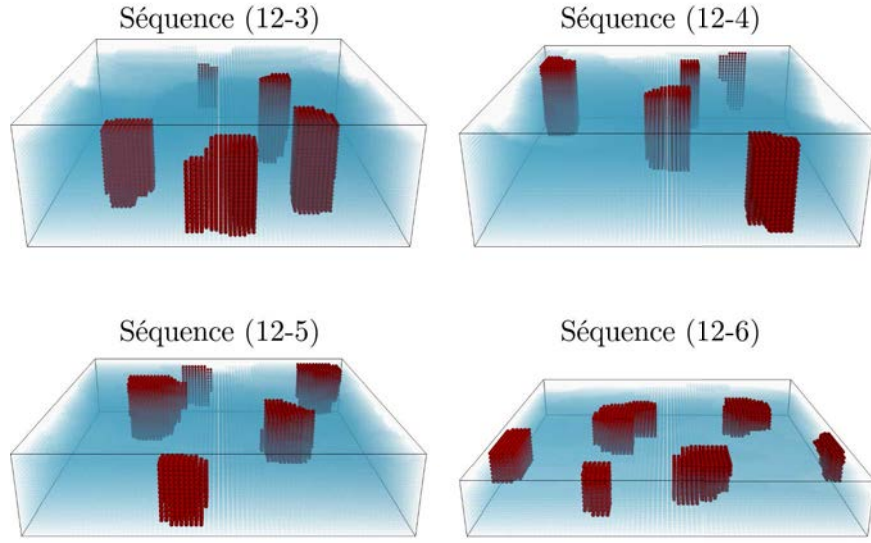
Séquences $(12 - n_M)$ 

FIGURE 2.15: Simulations d'un dépôt de dix couches pour quatre séquences de type $(12 - n_M)$, avec $n_M = 3, 4, 5, 6$. La température des simulations est de $T = 820$ K, la dimension du substrat est de (80×80) sites.

Nous étudions ici le cas des séquences du type $(12 - n_M)$, c'est-à-dire que nous comparons des échantillons pour lesquels le nombre de tirs sur la cible de la matrice est fixe et celui sur la cible des nanofils change. Nous avons réalisé une telle série dans le cas des nanofils d'alliage $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$ en matrice $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{TiO}_3$, avec n_M qui varie entre 3 et 6. Nous avons vu que la densité des fils ne varie pas sur cette séquence, et que le diamètre des fils augmente avec le nombre de tirs sur la cible des nanofils.

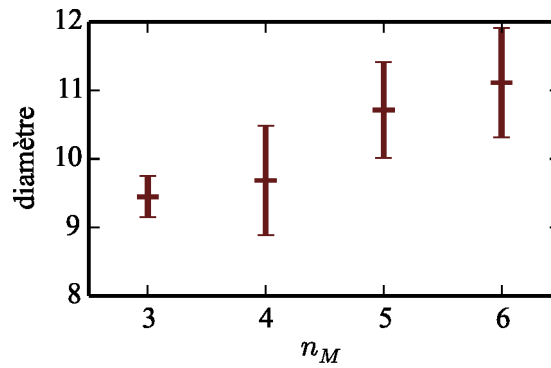


FIGURE 2.16: Évolution du diamètre avec n_M pour des séquences du type $(12 - n_M)$. Le diamètre est en nombre d'atomes. Les conditions de croissance sont les mêmes que celles de la figure 2.15

La figure 2.15 montre le résultat de quatre simulations de séquences respectives $(12 - 3)$, $(12 - 4)$, $(12 - 5)$ et $(12 - 6)$. Tout d'abord, la densité augmente légèrement, pour passer de quatre à cinq nanofils. Afin de le confirmer, les mêmes simulations ont été conduites

en déposant quatre couches sur un substrat 1.5 fois plus grand. Il n'a pas été possible de déposer plus, car la durée des simulations augmente fortement. On obtient cinq nanofils pour $(12 - 3)$, six pour $(12 - 4)$ et $(12 - 5)$, sept pour $(12 - 6)$. La densité semble augmenter légèrement. Néanmoins, la variation est inférieure à la dispersion de densité constatée expérimentalement (voir figure 2.2). En ce sens, on retrouve les résultats expérimentaux. La figure 2.16 montre l'évolution du diamètre des fils avec n_M . On constate qu'il augmente quand n_M augmente, conformément aux mesures expérimentales.

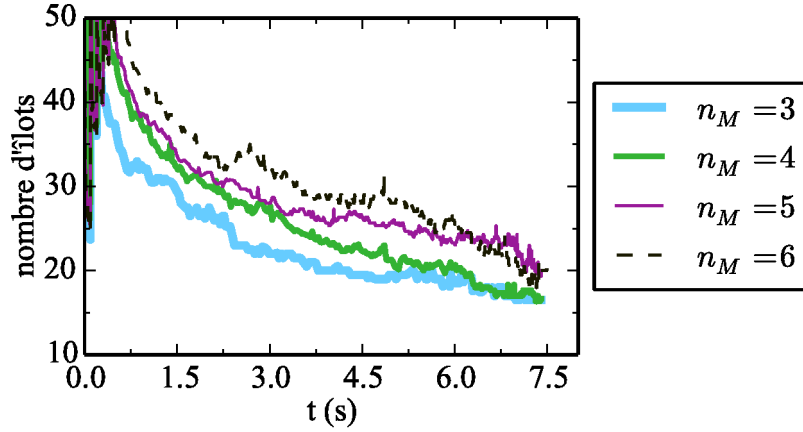


FIGURE 2.17: Évolution du nombre d'îlots à la surface du substrat au cours du temps après trois, quatre, cinq et six dépôts d'espèce A. Le substrat fait (128×128) sites. La température des simulations est de 820 K.

On peut étudier l'évolution du nombre d'îlots à la surface après les premiers dépôts d'espèce A, comme ce qui a été fait dans le cas des séquences multiples (voir figures 2.13 et 2.14). Plus précisément, on dépose l'espèce A sous forme de n_M tirs, puis on laisse le système relaxer pendant 7.2 s, à savoir le temps nécessaire pour les changements de cibles et le dépôt de la matrice en douze tirs. La figure 2.17 montre l'évolution de la densité d'îlots au cours du temps pour les cas $n_M = 3$, $n_M = 4$, $n_M = 5$ et $n_M = 6$. Globalement, plus n_M est grand, plus la quantité d'îlots sur le substrat est grande, à tout instant. Cependant, l'écart entre les nombres d'îlots diminue au cours du temps jusqu'à atteindre 20% environ à la fin des simulations. Ainsi, si on attend assez longtemps, la densité d'îlots à la surface tend à être indépendante de n_M . À nouveau, le temps de relaxation entre les changements de tirs, c'est-à-dire le temps laissé au mûrissement d'Ostwald, est un facteur important.

Étudions ce qu'il se passe lorsqu'on élargit le domaine de variations de n_M . En effet, nous constatons une légère augmentation de la densité entre $n_M = 3$ et $n_M = 6$. Nous voulons savoir si cette augmentation se prolonge de part et d'autre de ce domaine. Pour cela, nous étudions l'évolution du nombre d'îlots à la surface après n_M dépôts d'espèce A, avec n_M variant de 1 à 10, et un temps de relaxation de 7.2 s. La densité finale d'îlots

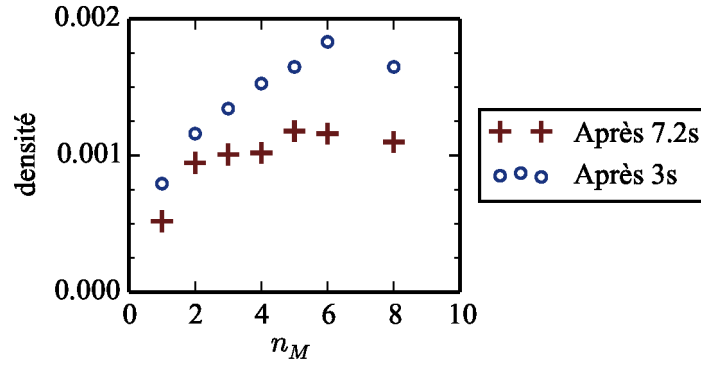


FIGURE 2.18: Densité d'îlots en fonction du nombre de tirs sur la cible A après 3 s (cercles bleus) et 7.2 s (croix rouges). Les données sont moyennées sur cinq simulations à chaque fois. La température est de $T = 820$ K, la dimension du substrat est de (128×128) sites.

est représentée en fonction de n_M figure 2.18, en croix rouges. Remarquons que n_M représente le taux de couverture de la surface. En effet, un tir d'espèce A dépose environ 1% d'une couche. On représente donc la densité de fils en fonction de la couverture en espèce A . Nous constatons que pour de faibles valeurs de n_M , la densité d'îlots augmente fortement. Ensuite, elle semble se stabiliser et atteindre un maximum vers $n_M = 6$. En ce sens, on retrouve des résultats déjà observés en MBE [132] et en PLD [97]. D'après [97], augmenter encore n_M conduit à une diminution de la densité, car les îlots coalescent. Ainsi, il est possible de trouver un domaine de valeurs de n_M dans lequel la densité d'îlots est constante. Sur ce domaine, augmenter n_M permet d'augmenter le diamètre des fils à densité constante. Enfin, la figure 2.18 montre en cercles bleus la densité d'îlots après 3 s seulement. Dans ce cas, la densité d'îlots n'est pas constante sur le domaine de valeurs de n_M étudié. Le fait que l'on observe un plateau après 7.2 s est une conséquence du fait que le mûrissement d'Ostwald a réduit les écarts entre les densités des différents cas.

En conclusion, faire varier le nombre de tirs sur la cible des nanofils permet de changer le diamètre des fils à densité constante dans certaines conditions seulement. Il faut se placer sur un petit domaine de variation de n_M et s'assurer que le temps de mûrissement d'Ostwald pour l'espèce A est assez grand pour réduire les écarts de densités entre les différentes valeurs de n_M .

Séquences ($n_O - 3$)

Nous étudions ici le cas des séquences du type ($n_O - 3$), c'est-à-dire que nous comparons des échantillons pour lesquels le nombre de tirs sur la cible des fils est fixe et celui sur la cible de la matrice change. Dans le cas des nanofils de cobalt en matrice de cérine, nous avons vu que le diamètre des fils ne varie pas lorsque n_O augmente, tandis que la densité diminue pour atteindre une valeur limite. Dans le cas des nanofils d'alliage $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$ en

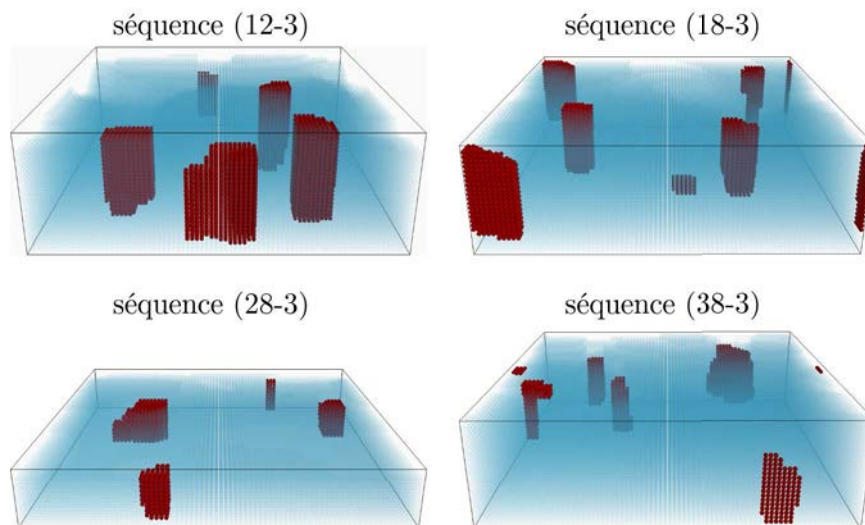


FIGURE 2.19: Simulations d'un dépôt de vingt couches pour quatre séquences de type $(n_O - 3)$, avec $n_O = 12, 18, 28, 38$. La température des simulations est de $T = 820$ K, la dimension du substrat est de (80×80) sites.

matrice de titanate de strontium et de baryum, un autre comportement semble émerger : la densité ne varie pas avec n_O , et le diamètre des fils diminue quand n_O augmente.

La figure 2.12 montre l'état final de quatre simulations de séquence $(12-3)$, $(18-3)$, $(28-3)$ et $(38-3)$ reproduisant cette série. Nous n'observons pas de variations de la densité avec n_O , car il y a 4 nanofils pour chaque séquence. Ceci est cohérent avec les résultats précédents des simulations. En effet, nous avons vu que la densité est principalement fixée par le temps de mûrissement d'Ostwald pour les agrégats de l'espèce A. Or, la durée entre les paquets de trois dépôts d'espèce A est, pour les quatre séquences : 7.2 s pour $(12-3)$, 7.8 s pour $(18-3)$, 8.8 s pour $(28-3)$, 9.8 s pour $(38-3)$. La différence de durée n'est pas assez grande pour réellement changer la densité de fils. La figure 2.14 montre que la densité d'îlots diminue de moins de 10% de sa valeur entre 7 s et 10 s. Puisque on diminue l'apport relatif en métal et que la densité de fils reste constante, le diamètre des fils diminue forcément quand n_O augmente.

On reproduit les tendances observées pour les nanofils d'alliage $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$ dans le titanate de strontium et de baryum : la densité ne varie pas avec n_O , et le diamètre des fils diminue quand n_O augmente. Cela s'explique donc par le fait que la durée de mûrissement d'Ostwald ne varie pas assez dans le domaine de variation de n_O pour que la densité change. Puisque la densité est constante et qu'on apporte moins de métal, le diamètre des fils diminue. Par contre, on ne reproduit pas les résultats observés pour les nanofils de cobalt dans la cérine. Le modèle adopté au cours de cette thèse n'est pas assez complet pour en rendre compte. Il manque donc un "ingrédient" physique. Il est possible que l'interaction entre le cobalt et la cérine soit plus compliquée qu'une simple diminution ou

augmentation additive de l'énergie de barrière. Par ailleurs, on n'a pas du tout cherché à modéliser la croissance de la matrice. Or, la cérine adopte un mode de croissance tridimensionnel [133]. Il est possible que cela change la nucléation du métal à la surface et donc la densité de fils. Un autre facteur pourrait être le fait que lors dépôt par ablation laser, les atomes arrivent sur la surface de croissance avec une énergie de l'ordre de plusieurs dizaines d'électronvolts. Cette énergie peut être suffisante pour briser des îlots présents à la surface du substrat [92] et donc changer leur densité. Cela n'a pas été pris en compte dans nos simulations.

En conclusion, les simulations reproduisent globalement les résultats pour la matrice de titanate de strontium et de baryum. On montre qu'il est possible de contrôler la densité de nanofils en choisissant la durée entre deux ajouts de métal sur le substrat. Le diamètre des fils se contrôle alors en ajustant le nombre de tirs sur la cible d'oxyde : une augmentation du nombre de tirs se traduit par une diminution du diamètre. Cependant, les simulations ne reproduisent pas tous les résultats observés dans le cas de la cérine.

III.3 Intérêt de la croissance séquentielle

Un intérêt principal de la croissance séquentielle par ablation laser est qu'il est facile d'obtenir des alliages ou des solutions solides pour les matériaux. Pour une croissance monocible, telle qu'utilisée dans [52, 99, 100], il est nécessaire de concevoir une cible pour chaque échantillon à élaborer, ce qui rend les croissances plus compliquées à réaliser. Dans cette partie, nous voulons aller plus loin dans la comparaison en utilisant les simulations. Le code de Monte-Carlo cinétique a été adapté pour simuler une croissance à partir d'une cible unique, c'est-à-dire que chaque tir apporte à la fois des espèces A et B dans un rapport choisi. La fréquence des dépôts est toujours de 10 Hz.

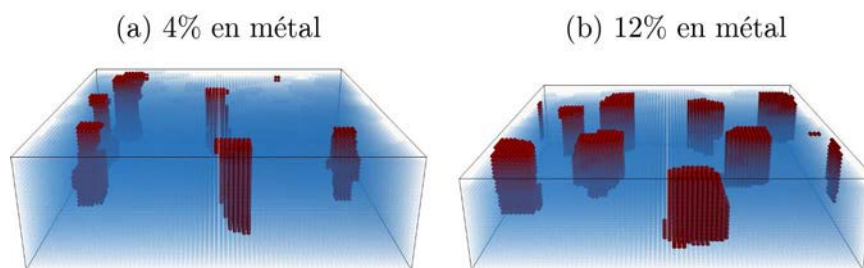


FIGURE 2.20: Simulations de dépôts à partir d'une cible mixte. (a) Dépôt de 25 couches avec 4% d'espèce A . (b) Dépôt de 15 couches avec 12% d'espèce A . La température des simulations est de $T = 820$ K, la dimension du substrat est de (80×80) sites.

La figure 2.20(a) montre le dépôt de 25 couches avec 4% de métal. Au niveau des quantités relatives de matière des espèces A et B , cela correspond à une séquence $(6-1)$ (ou $(18-3)$)

telle que présentée figure 2.12. Tout d'abord, on constate que des fils se forment. On reproduit les résultats présentés dans [52, 99, 100]. Nous constatons que les fils sont plus denses que lorsque l'on dépose à partir de plusieurs cibles. Cela peut s'expliquer par le fait qu'il n'y a pas de temps de changement de cible ici, donc pas de temps de relaxation. Or, nous avons vu que le mûrissement d'Ostwald qui intervient pendant ce temps mort est un élément clé pour obtenir de faibles densités de fils. Lorsqu'on augmente la proportion d'espèce *A* (12% pour la figure 2.20(b)), la densité de fils et leur diamètre augmentent. De cette manière, il semble que leur évolution soit corrélée.

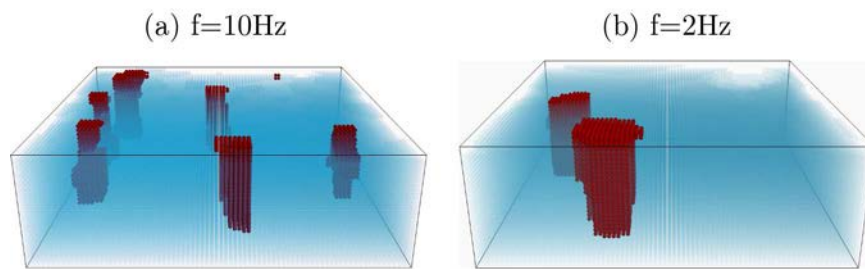


FIGURE 2.21: Simulations de dépôts à partir d'une cible mixte. Chaque dépôt apporte 4% d'espèce *A*. (a) fréquence d'ablation de 10 Hz (b) fréquence d'ablation de 2 Hz La température des simulations est de $T = 820$ K, la dimension du substrat est de (80×80) sites.

Toujours dans le cas d'une cible mixte, en diminuant la fréquence du laser, on diminue la densité de fils [100]. La figure 2.21 montre le résultat de deux simulations, la première avec une fréquence de dépôt de 10 Hz, la deuxième avec une fréquence de 2 Hz. La densité est effectivement plus faible pour 2 Hz. Cela s'explique par le fait qu'on augmente le temps de relaxation du système, donc les longueurs de diffusion lors de la croissance. Cela fournit un moyen de contrôler la densité des fils. On peut aussi envisager de déposer séquentiellement à partir de la cible mixte, à savoir tirer plusieurs fois à une fréquence donnée, puis laisser le système relaxer pendant quelques secondes, avant de reprendre les tirs. De cette manière, on peut trouver d'autres moyens de contrôler la densité et le diamètre des fils, à partir d'une cible mixte.

IV Conclusion

En conclusion, nous avons mis en évidence plusieurs paramètres importants dans la croissance séquentielle des nanofils en matrice. Le premier est la durée de mûrissement d'Ostwald pour l'espèce constituant les fils. Plus elle est grande, moins l'assemblée de fils est dense. Le deuxième paramètre est le nombre de tirs sur la cible de la matrice. Dans notre modèle, une augmentation de ce nombre conduit à une diminution du diamètre des fils. C'est effectivement ce qu'on observe pour la matrice de $(\text{Sr},\text{Ba})\text{TiO}_3$. Ainsi, dans ce

cas, en ajustant le temps de relaxation entre les apports de métal et le nombre de tirs sur la cible de la matrice, il est possible de contrôler indépendamment le diamètre et la densité de fils. Dans le cas de la matrice de cérine, il n'a pas été possible d'isoler des paramètres indépendants. Enfin, le nombre de tirs sur la cible des nanofils ne permet pas de changer le diamètre ou la densité de fils indépendamment l'un de l'autre.

L'étude présentée dans ce chapitre ne répond pas à toutes les questions. En particulier, elle ne reproduit pas toutes les dépendances expérimentales. Pour cela, il faudrait étudier plus précisément, d'une part le mode de croissance de chaque matériau, d'autre part les interactions entre les différents matériaux pour affiner les valeurs de paramètres des simulations. Par exemple, conduire des simulations de dynamique moléculaire permettrait de mieux calculer les différentes barrières de diffusion impliquées dans la croissance. Néanmoins, cette étude permet de mettre en évidence les paramètres importants pour le contrôle du diamètre et de la densité des fils lors d'une croissance séquentielle par ablation laser.

3

États de déformation des nanofils

Les nanofils en matrice sont dilatés axialement. La dilatation mesurée par diffraction des rayons X est de l'ordre de 1%, ce qui est suffisant, dans le cas de fils de nickel, pour modifier le comportement magnétique de la structure par couplage magnétoélastique. Le travail présenté dans ce chapitre a pour but, d'une part d'expliquer l'origine de cette dilatation, d'autre part de caractériser les inhomogénéités de la déformation.

I Mise en évidence des déformations

I.1 Déformations dans les nanostructures verticales : état de l'art

La déformation des nanocolonnes d'oxyde en matrice d'oxyde a été signalée dès les premières études menées sur ces systèmes [52]. Elle a été étudiée plus précisément dans [134] pour deux types d'échantillons : des nanocomposites $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$: ZnO et des nanocomposites BiFeO_3 : Sm_2O_3 . L'importance des contraintes induites par l'interface verticale dans le contrôle des propriétés physiques des couches y est prédite. Par la suite, chaque étude conduite sur des hétéro-épitaxies verticales montre que les différentes phases en jeu sont déformés [135–137]. Une revue des différentes mesures est présentée dans [138]. Il est montré qu'une épitaxie par domaine [139] est réalisée à l'interface entre les deux

phases. Cependant, la relation d'épitaxie n'est pas parfaite et on mesure une contrainte résiduelle. Son origine n'a pas été expliquée.

I.2 Convention de notation

Notons $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ la base de l'espace direct associée au réseau du substrat. La base de l'espace réciproque duale de cette base est $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$. On rappelle que le vecteur de diffraction \vec{Q} est :

$$\vec{Q} = 2\pi \left(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \right) \quad (3.1)$$

La figure 3.1 montre la correspondance des directions des axes. Dans la suite de ce chapitre, l'appellation hors-plan désigne la direction de l'espace réciproque parallèle à \vec{c}^* . On l'appelle ainsi car elle correspond à la direction perpendiculaire à la couche mince dans l'espace direct. L'appellation dans le plan désigne l'ensemble des directions contenues dans le plan (\vec{a}^*, \vec{b}^*) . On l'appelle ainsi car ce plan correspond au plan de la couche mince dans l'espace direct.

I.3 Constats expérimentaux

Intéressons-nous à deux échantillons pour mettre en évidence les principales caractéristiques structurales des nanofils en matrice, $(\text{STO12}|\text{M2})_0$ et $(\text{STO12}|\text{M5})_{40}$. Les directions cristallographiques des fils et de la matrice sont alignées. Les coupes de l'espace réciproque autour de la tache de diffraction 202 du substrat dans le plan défini par $k = 0$ pour ces deux échantillons sont présentées figure 3.1 (La figure 3.2 indique la correspondance entre les directions de l'espace réel et celles de l'espace réciproque). Trois taches y sont visibles. Celle indiquée STO 202 est la tache 202 du substrat. Elle sert à indexer le réseau réciproque. La tache indiquée SBTO 202 est la tache correspondant à la matrice. Elle n'est pas exactement sur la diagonale, ce qui signifie que la matrice est tétragonale.

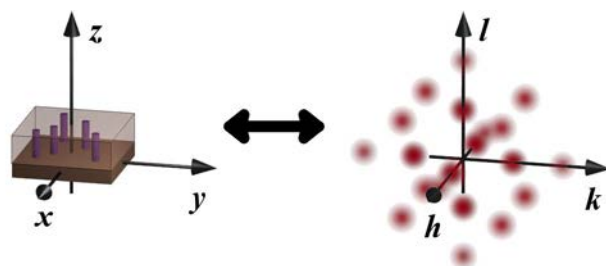


FIGURE 3.1: Correspondance des axes de l'espace réel avec les directions de l'espace réciproque.

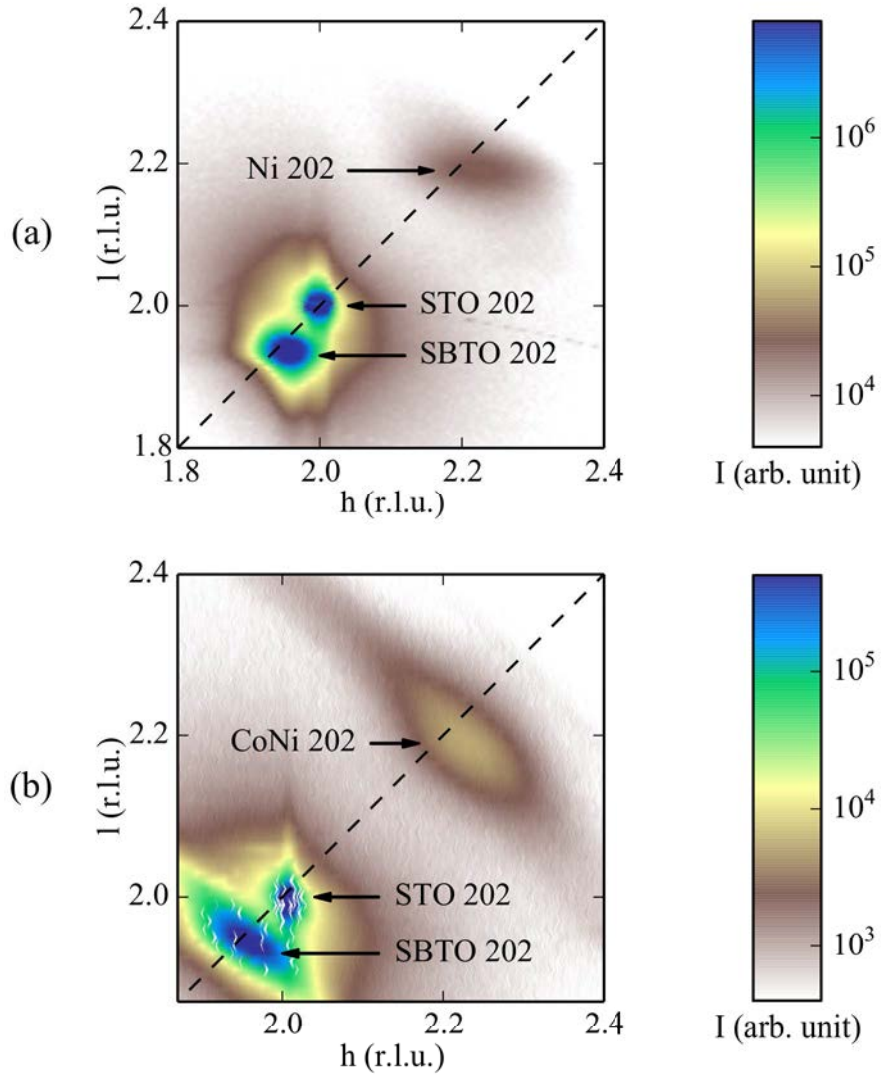


FIGURE 3.2: Coupe de l'espace réciproque autour de la tache 202 du substrat dans le plan de l'espace réciproque défini par $k = 0$ pour deux échantillons : (a) $(\text{STO12|M2})_0$; (b) $(\text{STO12|M5})_{40}$

Les taches indiquées par Ni 202 et CoNi 202 correspondent aux nanofils. Dans les deux cas, nous remarquons qu'elles ne sont pas sur la diagonale. La maille du métal est donc tétragonale, dans les deux cas. Des mesures plus précises montrent que les fils sont dilatés axialement et relaxés radialement ; la figure 3.3 montre un h -scan de la tache 200 et un l -scan de la tache 002 du métal dans l'échantillon $(\text{STO12|M5})_{40}$. Dans les deux cas, la valeur du paramètre de maille pour une maille d'alliage $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$ relaxée.

La dilatation axiale est de 1.5% dans l'échantillon $(\text{STO12|M2})_0$ et 1% dans l'échantillon $(\text{STO12|M5})_{40}$. Le fait que cette contrainte soit maintenue tout le long du fil, c'est-à-dire sur une centaine de nanomètres, peut paraître surprenant. En effet, dans le cas d'hétéroépitaxies planaires de métal sur oxyde (fer sur MgO par exemple), une croissance

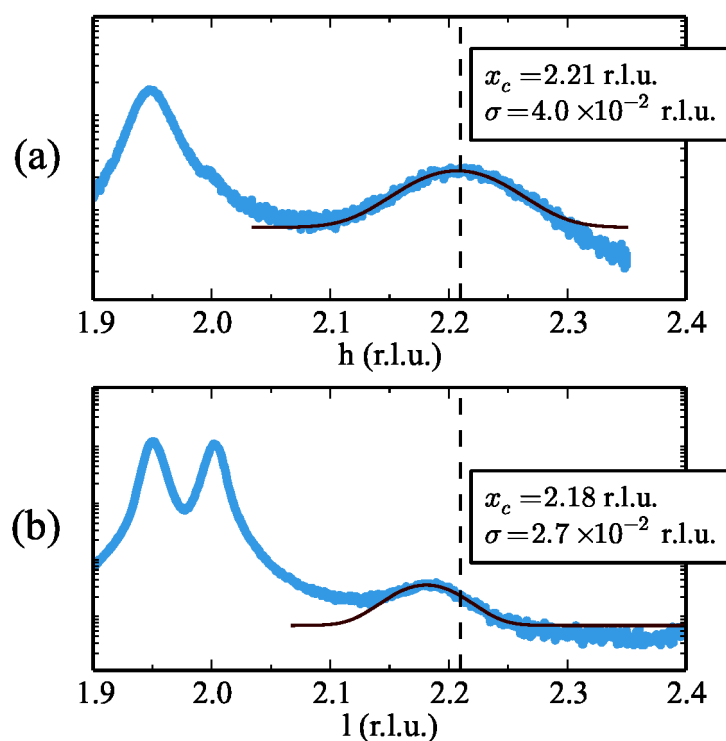


FIGURE 3.3: h -scan autour de la tache 200 (figure (a)) et l -scan autour de la tache 002 (figure (b)) d'un échantillon de fils de $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$ dans une matrice de $(\text{Sr},\text{Ba})\text{TiO}_3$. Les courbes épaisses bleues sont tracées à partir des données expérimentales tandis que les courbes rouges fines correspondent à un ajustement du pic de métal par une gaussienne, de formule $y = y_0 + y_1 e^{-\frac{(x-x_c)^2}{2\sigma^2}}$. Les valeurs des paramètres x_c et σ des deux ajustements sont précisées sur chaque courbe. La ligne verticale indique la valeur attendue pour un alliage $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$ *bulk*

pseudo-morphique d'un film mince sur un substrat permet d'atteindre de telles dilata-tions uniquement sur des couches de quelques nanomètres d'épaisseur. Plus épais, au delà d'une épaisseur critique, le film relaxe pour adopter son paramètre de maille au repos. Cependant, nous n'étudions pas une hétéroépitaxie planaire, mais une hétéroépi-taxie verticale ici. Le fil, qui correspond au film mince, est entouré par la matrice qui jouerait le rôle du substrat. Ainsi, l'épaisseur critique des films minces deviendrait un diamètre critique dans notre cas. On retrouve bien le même ordre de grandeur pour ces deux valeurs, à savoir quelques nanomètres. Cependant, nous allons voir qu'il n'y a pas l'équivalent exact d'un diamètre critique en dessous duquel le fil adopte une structure pseudo-morphique avec la matrice et au-delà duquel il est totalement relaxé. Dans le cas des fils, la relaxation se fait progressivement quand le diamètre augmente, sans transition brutale de l'état dilaté à l'état relaxé.

La dilatation des fils diminue quand leur diamètre augmente. Nous avons pu le montrer expérimentalement pour des fils de nickel dans la cérine et pour des fils de $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$ dans le titanate de strontium et de baryum (voir figure 3.4). Comme nous l'avons signalé auparavant, il n'existe donc pas de diamètre critique en dessous duquel la croissance est

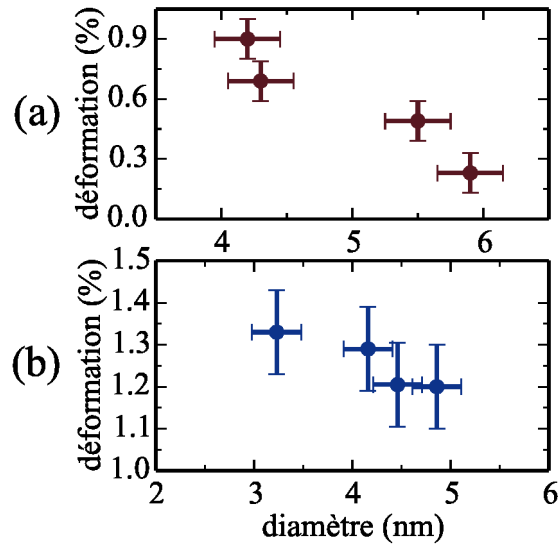


FIGURE 3.4: Dépendance de la dilatation des nanofils avec leur diamètre dans deux cas : (a) fils de nickel dans une matrice de cérine; (b) fils de $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$ dans une matrice de titanate de strontium et de baryum.

pseudo-morphique et au-delà duquel le fil est totalement relaxé. C'est une spécificité de l'hétéro-épitaxie verticale. Par ailleurs, nous avons vu au chapitre 2 qu'il est possible d'ajuster le diamètre des fils en changeant le nombre de tirs d'ablation laser sur la cible de la matrice, dans le cas de la matrice $(\text{Sr},\text{Ba})\text{TiO}_3$. Ainsi, on peut contrôler la déformation par la séquence de croissance. Cela a un intérêt pour le contrôle des propriétés magnétiques, dont nous parlerons au chapitre 4.

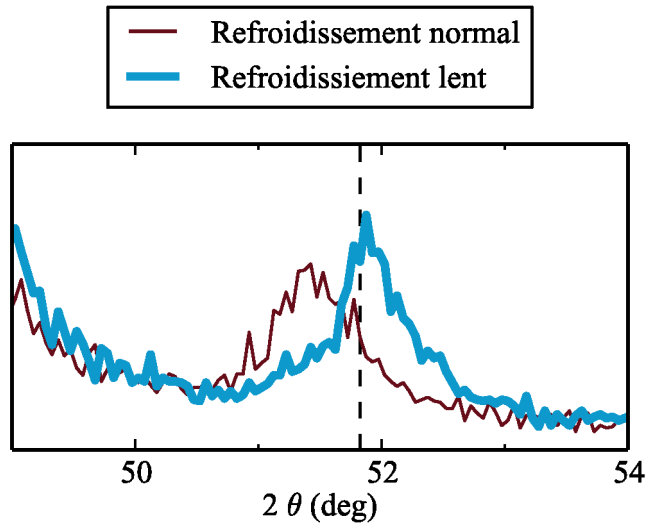


FIGURE 3.5: Balayage $\theta - 2\theta$ en diffraction de rayons X autour de la réflexion 002 du métal. (a) Courbes mesurées pour deux échantillons de nickel dans une matrice de cérine synthétisés dans les mêmes conditions, à l'exception du temps de refroidissement final. Pour un échantillon (trait fin rouge), le refroidissement a duré 80 minutes alors que pour l'autre (trait épais bleu), il a duré 1500 minutes. La ligne verticale représente la valeur attendue pour le nickel *bulk*.

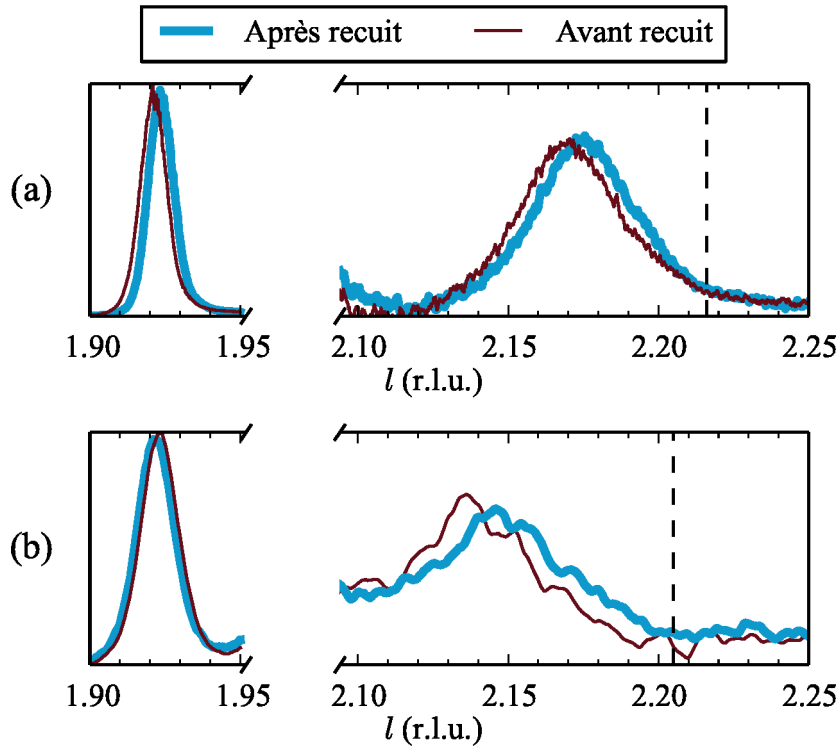


FIGURE 3.6: Profil hors plan de la tache 002 de la matrice et du métal. La matrice est aussi représentée pour montrer que le changement du paramètre de maille des nanofils n'est pas induit par un changement de celui de la matrice. (a) Courbe mesurées pour $(\text{STO}12|\text{M}2)_{00}$ avant (trait fin rouge) et après (trait épais bleu) recuit à 760°C (température du four) pendant 11 h sous 10^{-8} mbar. La ligne verticale représente la valeur attendue pour le nickel *bulk*. (b) Échantillon de $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}$ dans $(\text{Sr},\text{Ba})\text{TiO}_3$, avant recuit (trait fin rouge) et après recuit pendant 6 h à 650°C sous 1×10^{-6} mbar (trait épais bleu). La ligne verticale représente la valeur attendue pour le $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}$ *bulk*.

Des expériences de test de la stabilité de l'état contraint ont été conduites. Tout d'abord, un échantillon de fils de nickel dans une matrice de cérine a été refroidi lentement après sa croissance : le refroidissement a duré 1500 min, à comparer aux 80 min habituelles. Le profil de diffraction hors plan est présenté figure 3.5, courbe bleue épaisse. L'échantillon était totalement relaxé suite à ce refroidissement lent. Un autre échantillon, de $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}$ dans $(\text{Sr},\text{Ba})\text{TiO}_3$, a été recuit pendant 6 h à 650°C sous 1×10^{-6} mbar. Les nanofils ont été partiellement relaxés suite à ce traitement : la dilatation est passée de 1.1% à 0.8%. (voir figure 3.6(a)). Enfin, deux expériences de recuits sous ultra-vide sous faisceau synchrotron ont été conduites sur la ligne SixS de SOLEIL. La première concerne l'échantillon $(\text{STO}12|\text{M}2)_{00}$, qui a subi un chauffage à 760°C (température du four) pendant 11 h. L'échantillon était partiellement relaxé à la fin (voir figure 3.6(b)). La deuxième a été conduite sur l'échantillon $(\text{STO}12|\text{M}5)_{40}$, qui a subi un chauffage à 780°C (température du four) pendant 10 h. Dans ce cas, aucune variation franche du paramètre de maille des nanofils n'a été observée. Cela peut s'expliquer par le fait que,

pour cet échantillon, une couche protectrice de matrice a été déposée sur le film contenant les nanofils. Les fils étaient donc liés à la matrice dans toutes les directions, sans réelle possibilité de relaxer.

Pour trois de ces quatre expériences de test de stabilité de l'état dilaté, nous voyons que le fil relaxe plus ou moins. En communiquant assez d'énergie au système, on peut réduire la dilatation des fils, ce qui suggère que l'état contraint est un état métastable et que l'état relaxé est l'état de plus basse énergie du système.

Nous pouvons résumer ces observations expérimentales en trois points :

- les fils sont dilatés dans la direction de leur axe, la dilatation étant de l'ordre de 1% ; aucune déformation n'a pu être mesurée radialement,
- la dilatation des fils diminue lorsque leur diamètre augmente,
- l'état dilaté est un état métastable.

I.4 Dilatation thermique

Comme dans le cas des nanofils électro-déposés dans une matrice d'alumine [11], nous pouvons envisager la dilatation thermique comme cause des contraintes observées. À la température de croissance, le fil serait relaxé. Lors du refroidissement, la différence de dilatation thermique entre la matrice et le fil ferait que ce dernier serait soumis à des contraintes pour se retrouver dilaté au final. Cependant, quelques ordres de grandeur permettent de se convaincre que ce mécanisme n'est pas assez important. En effet, le coefficient de dilatation thermique de la cérine est $\alpha_{\text{CeO}_2} = 11.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, celui du nickel est $\alpha_{\text{Ni}} = 13.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. La dilatation maximale atteinte par l'écart de dilatation thermique est de l'ordre de $\varepsilon_M \sim \Delta\alpha\Delta T$, où $\Delta\alpha$ est la différence de dilatation thermique et ΔT la différence entre la température de croissance et la température ambiante. Nous obtenons $\varepsilon_M \sim 0.1\%$. Dans le cas de la matrice de titanate de strontium, $\varepsilon_M \sim 0.25\%$. Ce mécanisme ne permet pas d'expliquer à lui seul la dilatation de 1% observée dans les fils.

I.5 Épitaxie par domaine et relaxation

À température ambiante, la différence de paramètre de maille entre le nickel et la cérine atteint $\varepsilon_m = 54\%$. Elle est de $\varepsilon_m = 15\%$ pour le titanate de strontium et de baryum. Il est difficile d'imaginer une épitaxie dans ces conditions. Dans le cas d'une hétéroépitaxie plane, une épitaxie par domaines, où n mailles de la couche mince s'accommodent sur m mailles du substrat, est un moyen efficace de diminuer le désaccord paramétrique. On peut appliquer ce concept au cas de l'épitaxie verticale. Dans le cas de la matrice de

cérine, si l'on considère deux mailles de cérine pour trois mailles de nickel, on réduit le désaccord paramétrique à $\varepsilon_m = 2.4\%$. Dans le cas du titanate de strontium et de baryum, accommoder huit mailles de nickel pour sept mailles de matrice donne un désaccord paramétrique de $\varepsilon_m = 0.3\%$.

Nous pouvons alors estimer l'énergie élastique contenue dans les nanofils dilatés. Pour simplifier le raisonnement, considérons que les nanofils sont en épitaxie cube-sur-cube avec la matrice. Nous nous plaçons dans le cadre de l'élasticité des milieux isotropes. Pour un nanofil, nous adoptons les coordonnées cylindriques (r, θ, z) . La déformation dans le nanofil est décrite par les éléments diagonaux du tenseur des déformations, à savoir la déformation axiale ε_{zz} et la déformation radiale ε_{rr} , avec $\varepsilon_{\theta\theta} = \varepsilon_{rr}$. Dans le cas d'une épitaxie plane, on peut isoler deux cas limites : le film est totalement contraint ou le film est totalement relaxé. Pour des nanofils en épitaxie verticale, on peut définir quatre cas limites :

- le nanofil est totalement contraint (a),
- le nanofil est relaxé axialement, tout en restant contraint radialement (b),
- le nanofil est relaxé dans le plan, c'est-à-dire dans la direction radiale, tout en restant contraint axialement (c),
- le nanofil est totalement relaxé (d).

La densité d'énergie élastique pour ces quatre cas est :

$$E_a = \frac{3}{2(1-2\nu)} Y \varepsilon_m^2 \quad (3.2)$$

$$E_b = \frac{1+\nu}{1-\nu} Y \varepsilon_m^2 \quad (3.3)$$

$$E_c = \frac{1-\nu}{2(1-\nu)(1-2\nu)} Y \varepsilon_m^2 \quad (3.4)$$

$$E_d = 0 \quad (3.5)$$

où Y est le module d'Young et ν le coefficient de Poisson du nickel. En utilisant les valeurs tabulées, on peut estimer le rapport des diverses énergies. On trouve $\frac{E_a}{E_b} \sim 5$ et $\frac{E_a}{E_c} \sim 2$. Ainsi, l'énergie totale est réduite d'un facteur 2 quand la déformation axiale est relaxée et d'un facteur 5 quand la déformation radiale est relaxée. Relaxer la dilatation radiale est donc plus favorable que relaxer la dilatation axiale. Ceci explique pourquoi les fils sont relaxés radialement.

Nous avons vu que le désaccord paramétrique en épitaxie par domaines était de $\varepsilon_m = 2.4\%$ pour la matrice de cérine, et de $\varepsilon_m = 0.3\%$ pour la matrice de titanate de strontium et de baryum. Or, les valeurs de déformation mesurées ne correspondent pas. Avec 1% de dilatation environ, on est à la moitié du désaccord paramétrique pour la cérine. Pour le

titanate de strontium et de baryum, une dilatation de 1% est plus grande que le désaccord paramétrique $\varepsilon_m = 0.3\%$. Ainsi, le nanofil est plus dilaté que ce qui aurait été nécessaire pour réaliser une épitaxie cube-sur-cube. Le mécanisme à l'origine de la dilatation est donc plus compliqué qu'une épitaxie par domaines. Le but premier de l'étude conduite ici est de comprendre ce mécanisme. Dans la partie suivante, nous adaptons le modèle de Frenkel-Kontorova à notre système pour l'expliquer.

II Modèle unidimensionnel : modèle de Frenkel-Kontorova

II.1 Modélisation du système

La grandeur accessible expérimentalement est le paramètre de maille. La position précise de chaque atome du fil n'est pas pertinente, seul l'écart entre les plans atomiques nous intéresse. Nous modélisons donc le fil d'axe (Oz) par une succession de plan (001). Chaque plan est assimilé à un point de masse m , égale à la somme des masses des atomes le constituant. Notons qu'une maille de structure cubique face centrée contient deux plans atomiques (001). Ainsi, la distance entre deux plans atomiques consécutifs, au repos, est égale à la moitié du paramètre de maille de la structure.

L'interaction d'un atome donné avec les plans plus proches voisins peut être évaluée de deux manières différentes. Tout d'abord, à l'aide du potentiel de Morse. L'énergie potentielle $\varphi(\vec{r}_{ij})$ entre deux atomes i et j séparés d'une distance r_{ij} peut être exprimée à l'aide d'une fonction de Morse :

$$\varphi(\vec{r}_{ij}) = D \left(e^{-2\alpha(r_{ij}-r_0)} - 2e^{-\alpha(r_{ij}-r_0)} \right) \quad (3.6)$$

Déterminons le potentiel d'interaction $U_{harm,1}(z)$ entre un atome et ses plus proches voisins situés sur les plans adjacents. Un développement à l'ordre deux permet de se ramener à un potentiel harmonique de la forme :

$$U_{harm,1}(z) = k_1 z^2 \quad (3.7)$$

où $k_1 = 4D\alpha^2$ et z est la distance entre l'atome et le plan. Avec les valeurs des paramètres de l'article [140], on trouve $k_1 = 10 \text{ eV } \text{\AA}^{-2}$. Dans le développement du potentiel de Morse, le terme du troisième ordre est vingt fois plus faible que le terme du deuxième ordre. Cela justifie l'approximation harmonique. Ensuite, le potentiel d'interaction entre un plan et ses plus proches voisins est obtenu en multipliant U par le nombre d'atomes le

constituant. Le nombre d'atomes contenus dans une section de fil de nickel de rayon R est :

$$N = \frac{\pi R^2}{\left(\frac{\sqrt{2}}{2} a_{Ni}\right)^2} \quad (3.8)$$

où a_{Ni} est le paramètre de maille du nickel. Pour un fil de quatre nanomètres de diamètre, on trouve $N = 200$. Alors, le potentiel harmonique ressenti par un plan atomique est :

$$U_{harm}(z) = N U_{harm,1}(z) \quad (3.9)$$

$$U_{harm}(z) = \frac{\pi R^2}{\left(\frac{\sqrt{2}}{2} a_{Ni}\right)^2} k_1 z^2 \quad (3.10)$$

$$U_{harm}(z) = k z^2 \quad (3.11)$$

On trouve $k = 2 \text{ keV } \text{\AA}^{-2}$. On constate que k est proportionnel au rayon du fil au carré.

On peut aussi utiliser les coefficients élastiques du nickel pour remonter à la valeur de k . On utilise l'équation 3.5. Le module d'Young du nickel est $Y = 200 \text{ GPa}$ et son coefficient de Poisson est $\nu = 0.31$. On en déduit :

$$k = \frac{(1 - \nu)Y}{2(1 - \nu)(1 - 2\nu)} \frac{\pi d^2}{a_{Ni}} \quad (3.12)$$

On retrouve bien $k = 2 \text{ keV } \text{\AA}^{-2}$.

Modéliser l'interaction entre le fil et la matrice d'oxyde est moins évident. Il est impossible de le faire sans connaître précisément ce qui se passe à l'interface métal-oxyde (interactions électrostatiques, liaisons fortes, etc.). En première approximation, nous modélisons donc cette interaction par un potentiel sinusoïdal de la forme :

$$U_s(z) = \frac{\varepsilon_S}{2} \left(1 - \cos \left(\frac{2\pi z}{a_s} \right) \right) \quad (3.13)$$

Cette énergie représente le potentiel auquel est soumis un plan (001) de nickel situé à la cote z . Ce potentiel est lié à l'interface qui se crée entre le plan et la matrice. Il doit donc être proportionnel à l'interface. Ainsi, ε_S est proportionnel au périmètre, donc au diamètre du fil. Vu la structure cristallographique de l'oxyde constituant la

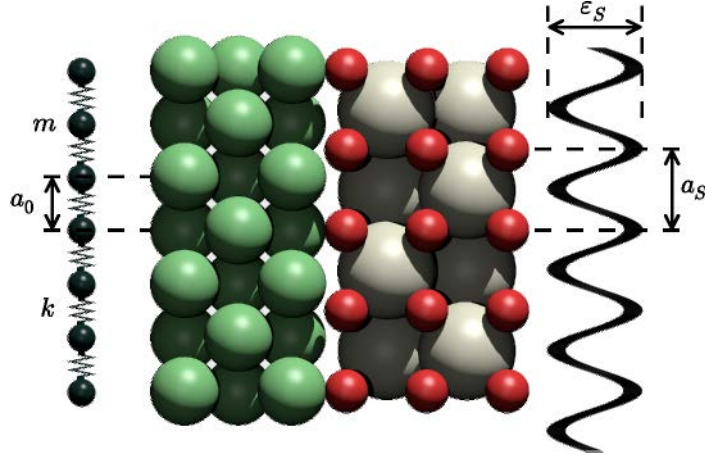
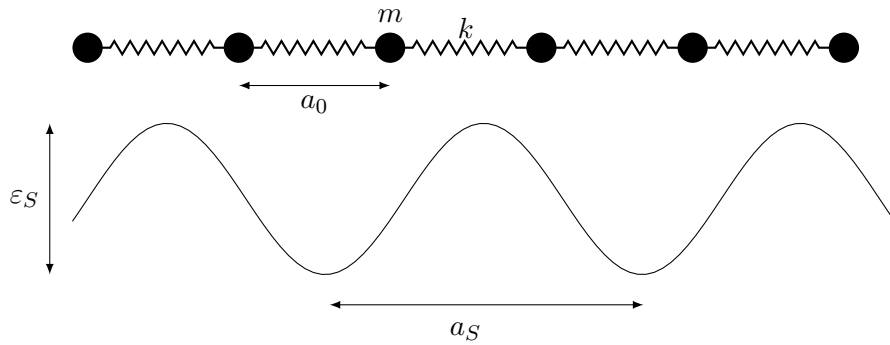


FIGURE 3.7: Modélisation du nanofil dans la matrice, cas du nickel dans la cérine. À gauche, en vert, le métal. Les plans (001) sont modélisés par des masses m , reliées entre elles par des ressorts de constante de raideur k . À droite, l'oxyde de cérium, avec l'oxygène en rouge et le cérium en blanc. La matrice est modélisée par un potentiel sinusoïdal de période la demi maille de la cérine.

matrice, la période du potentiel a_s est prise égale à la moitié du paramètre de maille de l'oxyde : chaque plan atomique (001) de l'oxyde correspond à un minimum du potentiel d'interaction. Sans connaître les interactions à l'interface, il est difficile de donner une valeur précise de ε_s . Cependant, on connaît l'énergie d'adhésion du nickel sur SrTiO_3 . Sun *et coll.* l'ont mesurée égale à 3.28 J m^{-2} [126]. Si on appelle d le diamètre du nanofil et avec a_0 le paramètre de maille du nickel, la surface de contact entre un plan atomique du fil et la matrice est égale à $\pi d \frac{a_0}{2}$. Alors, la grandeur $\frac{2\varepsilon_s}{\pi d a_0}$ devrait être du même ordre de grandeur que cette énergie d'interface. Cela donne $\varepsilon_s \sim 20 \text{ eV}$.



En mettant en œuvre les simplifications évoquées au paragraphe précédent, on modélise notre système avec le modèle de Frenkel-Kontorova, qui porte le nom des deux scientifiques qui l'ont étudié pour la première fois [141].

En notant z_n l'écart à la position de repos pour l'atome n , l'hamiltonien du système s'écrit :

$$H = \sum_{n=1}^N \left[\frac{\varepsilon}{2} \left(1 - \cos \frac{2\pi z}{a_s} \right) + \frac{k}{2} (z_{n+1} - z_n - a_0)^2 \right]$$

En posant $Z_n = \frac{2\pi}{a_s} z_n$, $A_0 = \frac{2\pi}{a_s} a_0$ et $G = \frac{2k}{2\varepsilon_s} \left(\frac{a_s}{2\pi} \right)^2$, on obtient :

$$\frac{2}{\varepsilon_s} H = \sum_n \left((1 - \cos Z_n) + \frac{G}{2} (Z_{n+1} - Z_n - A_0)^2 \right)$$

À partir des valeurs estimées de ε_s et k , on attend une valeur de G de l'ordre de 5. G peut être noté comme

$$G = \frac{\frac{k}{2}}{\frac{(2\pi)^2 \varepsilon_s}{2a_s}} \quad (3.14)$$

Il représente donc le rapport de la courbure du potentiel harmonique d'interaction entre les plans et de la courbure maximale du potentiel sinusoïdal de la matrice. G quantifie l'importance relative des deux potentiels. Par ailleurs, si d est le diamètre du fil, remarquons que ε_s est proportionnel à d , tandis que k est proportionnel à d^2 . Ainsi, G est proportionnel à d : augmenter G revient à augmenter le diamètre du fil dans le modèle.

Nous étudions deux matrices différentes. La première est la cérine, de paramètre de maille $a_{\text{CeO}_2} = 5.41 \text{ \AA}$. La deuxième est le titanate de strontium et de baryum, de paramètre de maille $a_{\text{SbTO}} = 3.95 \text{ \AA}$ en massif et $a_{\text{SbTO}} = 4.00 \text{ \AA}$ pour les matrices de nos échantillons. Le paramètre de maille du nickel est $a_{\text{Ni}} = 3.52 \text{ \AA}$. Les périodes de la matrice et du fil sont incommensurables, ce qui complique l'étude théorique du modèle.

II.2 Étude

Dans cette partie, nous nous intéressons uniquement à des fils de nickel. Les résultats obtenus peuvent être généralisés au cas des alliages cobalt-nickel à structure cristallographique cubique.

II.2.1 Recherche d'un minimum d'énergie du système

Tout d'abord, nous cherchons les minimums d'énergie du système {fil+matrice} modélisé par le modèle de Frenkel-Kontorova. Plus précisément, nous étudions l'énergie du système en fonction du paramètre de maille de la chaîne d'oscillateurs harmoniques, la période de la sinusoïde étant constante. En effet, expérimentalement, aucune variation notable

du paramètre de maille de la matrice n'a pu être mise en évidence, seules les variations du paramètre de maille des fils nous intéressent donc. Les positions des plans atomiques du fil sont les paramètres variables ici et le paramètre moyen du fil, noté a_{Ni} , est le paramètre pertinent, utilisé pour confronter les résultats de la modélisation aux résultats expérimentaux.

Les positions d'équilibre du système correspondent aux positions stationnaires de la chaîne de particules dans le champ périodique, c'est-à-dire les positions Z_i qui annulent l'ensemble des dérivées $\left\{ \frac{\partial H}{\partial Z_i} \right\}_i$. Déterminer les points stationnaires de H revient donc à résoudre le système de N équations :

$$\begin{cases} \sin Z_1 = G(Z_2 - Z_1 - A_0) \\ \sin Z_i = G(Z_{i+1} + Z_{i-1} - 2Z_i) , i \in [2, N-1] \\ \sin Z_N = -G(Z_N - Z_{N-1} - A_0) \end{cases} \quad (3.15)$$

L'algorithme général qui permet de trouver les solutions est le suivant : on choisit une valeur de Z_1 . À partir des équations 1 à $N-1$ du système précédent, on calcule les positions Z_2 à Z_N . Ensuite, on vérifie que les valeurs de Z_{N-1} et Z_N satisfont l'équation N . Si c'est le cas, alors l'ensemble $\{Z_n\}$ est un point stationnaire de H . Une fois qu'un point stationnaire est calculé, il est nécessaire de vérifier que c'est bien un minimum. D'un point de vue technique, cet algorithme a été implémenté en Python. Une boucle est réalisée sur les valeurs de Z_1 , sur une période du potentiel sinusoïdal (entre $-\pi$ et π). À partir de chaque valeur de Z_1 , toutes les valeurs des (Z_i) sont calculées. Si, entre deux termes consécutifs de la boucle, la grandeur $\sin Z_N + G(Z_N - Z_{N-1} - A_0)$ change de signe, cela signifie qu'elle s'est annulée et que la dernière équation du système a été satisfaite. Il y a donc un point stationnaire du système. Alors, l'énergie du système est minimisée en utilisant la fonction *minimize* de la bibliothèque *linealg* de *numpy* pour atteindre le point de convergence. La fonction renvoie la matrice hessienne à ce point. Calculer ses valeurs propres pour vérifier qu'elles sont positives permet de s'assurer qu'on a bien atteint un minimum local. Cet algorithme a été appliqué pour des fils de nickel dans une matrice de cérine d'une longueur comprise entre 200 et 210 plans atomiques. On modélise ainsi des fils d'environ 40 nm de long. C'est inférieur à la taille réel des fils. Cependant, on retrouve les mêmes résultats pour des fils plus longs. Réduire la taille permet de mieux visualiser la physique du problème. La figure 3.8 montre d'une part le paramètre de maille de chaque solution trouvée pour des chaînes comprenant entre 201 et 207 éléments, d'autre part l'énergie par atomes des solutions trouvées en fonction de leur paramètre de maille.

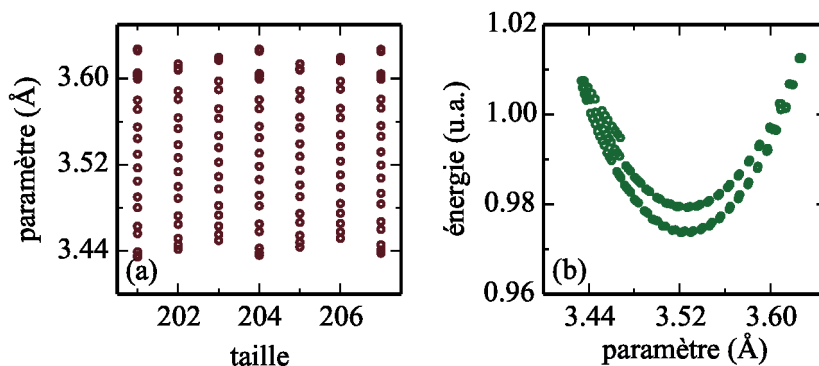
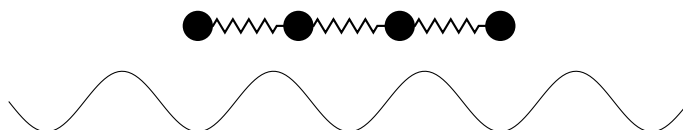


FIGURE 3.8: Solutions stables du modèle de Frenkel-Kontorova : (a) paramètres de maille des solutions obtenues en fonction de la longueur des fils (en plan atomiques) ; (b) énergie par atomes de chaque solution en fonction du paramètre de maille du fil. Cas du nickel dans la cérine, $G = 5$.

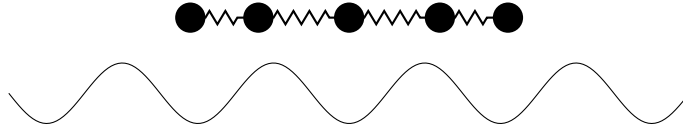
La dispersion des paramètres de mailles des solutions est grande. L'écart-type de l'ensemble des solutions présentées est de 0.062 \AA , ce qui représente 2% du paramètre de maille *bulk* du nickel. Dans cette dispersion, aucun paramètre de maille ne semble privilégié, aucun point de convergence n'apparaît, la moyenne des paramètres de maille de l'ensemble des solutions est 3.526 \AA . Une telle approche ne permet pas d'expliquer que les nanofils sont dilatés. Par ailleurs, l'énergie minimum du système correspond à un paramètre de maille égal au paramètre de maille *bulk* du nickel. Cela semble confirmer le fait que l'état fondamental du système est l'état relaxé. Cependant, il y a deux courbes en énergie, ce qui rend tout raisonnement difficile.

Nous remarquons une périodicité de trois dans la figure 3.8(a). Elle est causée par des effets de bord. Les deux éléments situés aux extrémités de la chaîne n'interagissent qu'avec un seul voisin, contrairement aux autres qui, eux, interagissent avec leurs deux proches voisins. Ainsi, pour ces deux éléments, la force de rappel harmonique est deux fois plus faible que pour les autres. Cela revient à dire qu'ils subissent un potentiel sinusoïdal plus "fort". Ainsi, les points stationnaires du système correspondent aux situations pour lesquelles ces éléments extrêmes se mettent dans les minimums du potentiel sinusoïdal. Par exemple, les schémas suivants représentent des solutions stables pour des chaînes de 4, 5, 6 et 7 plans dans une matrice de cérine.

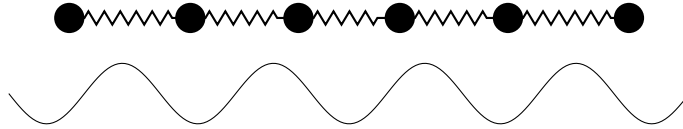
a) $N = 4$ plans



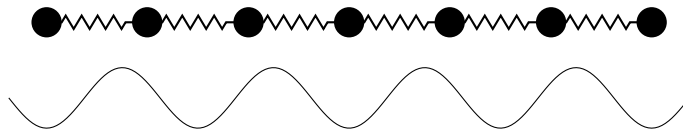
b) $N = 5$ plans



c) $N = 6$ plans



d) $N = 7$ plans



Dans le cas de la chaîne à quatre éléments, les extrémités se trouvent dans des minimums du potentiel sinusoïdal. Notons le paramètre de maille moyen de la chaîne a_4 . Lorsque l'on passe à cinq éléments, les éléments extrêmes se rapprochent de leur voisin pour rester dans le minimum du potentiel sinusoïdal. Le paramètre de maille moyen a_5 de la chaîne est plus petit que a_4 . Lorsqu'on passe à six éléments (schéma c), les éléments extrêmes s'écartent de leur voisin pour atteindre le minimum de potentiel sinusoïdal suivant. Le paramètre moyen a_6 de la chaîne est plus grand que a_4 . Enfin, pour la chaîne à sept éléments, on retrouve une situation identique à celle de quatre éléments et les paramètres de maille moyens de ces deux cas sont égaux : $a_4 = a_7$. On a donc $a_5 < a_4 < a_6$. Ce raisonnement se retrouve quelque soit la longueur de la chaîne. Le fait que les éléments de bord ne subissent d'interaction harmonique que d'un seul voisin génère donc la périodicité de trois observée. Or, il n'y a pas de raison de choisir une des trois situations plutôt que l'autre pour raisonner. Nous cherchons donc un moyen de nous affranchir de cette périodicité de trois et des effets de bord.

Nous considérons maintenant une chaîne avec conditions aux limites périodiques. Cette hypothèse n'est pas immédiate à mettre en œuvre, car il faut trouver une période commune à la matrice et le fil. Il faut donc choisir des paramètres de mailles pour le fil tels qu'il existe une période commune "petite" avec la matrice, petite au sens où la minimisation d'énergie ne doit pas durer plusieurs jours sur un ordinateur de bureau. Prenons

la cérine comme exemple pour la matrice. Remarquons que :

$$\frac{19}{30}a_{\text{CeO}_2} < a_{\text{Ni}} < \frac{20}{30}a_{\text{CeO}_2}$$

En effet, $\frac{19}{30}a_{\text{CeO}_2} = 3.427 \text{ \AA}$ et $\frac{20}{30}a_{\text{CeO}_2} = 3.607 \text{ \AA}$. En d'autres termes, si l'on prend $a_{\text{Ni}} = 3.427 \text{ \AA}$, alors il existe une période commune pour le fil et la matrice constituée de 20 périodes de la matrice et 30 du fil. Si l'on prend $a_{\text{Ni}} = 3.607 \text{ \AA}$, alors il existe une période commune pour le fil et la matrice constituée de 19 périodes de la matrice et 30 du fil. On a donc deux solutions qui encadrent la gamme de paramètres de maille qui nous intéresse. On note ces deux solutions $S_1 = (19, 30)$ et $S_2 = (20, 30)$, où le premier chiffre est le nombre de périodes de la cérine, le deuxième est le nombre de période du nickel. On peut obtenir les paramètres de mailles compris entre $a_{\text{Ni}} = 3.427 \text{ \AA}$ et $a_{\text{Ni}} = 3.607 \text{ \AA}$ en faisant des combinaisons linéaires de ces deux solutions. Par exemple, pour la solution $(59, 90)$, qui peut s'écrire comme $1 \times S_1 + 2 \times S_2$, le paramètre de maille du nickel obtenu est $a_{\text{Ni}} = 3.547 \text{ \AA}$. Ainsi, il est possible de parcourir le segment $[3.427 \text{ \AA}, 3.607 \text{ \AA}]$ pour le la paramètre de maille du fil en calculant des combinaisons linéaires des solutions S_1 et S_2 .

Ce nouvel algorithme a été implémenté en Python. L'hamiltonien a été modifié en prenant en compte les conditions aux limites périodiques. L'algorithme choisit une combinaison linéaire de S_1 et de S_2 . Il en déduit le paramètre de maille moyen du nickel a_0 correspondant. Il génère la chaîne d'oscillateurs harmoniques placés régulièrement, aux positions $(0, a_0, 2a_0, 3a_0, \dots, Na_0)$. À partir de cet état, l'énergie du système est minimisée en utilisant la fonction *minimize* de la bibliothèque *linealg* de *numpy*. Cette fonction renvoie la matrice hessienne au point de convergence. Calculer ses valeurs propres pour vérifier qu'elles sont positives permet de s'assurer que l'algorithme a bien atteint un minimum local.

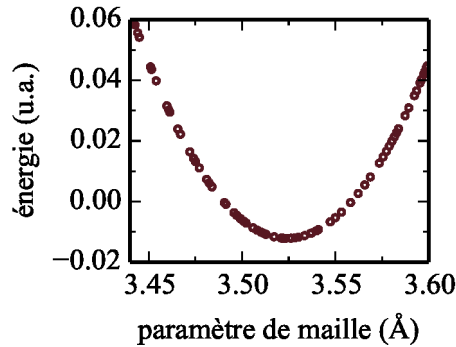


FIGURE 3.9: Solutions stables du modèle de Frenkel-Kontorova avec conditions aux limites périodiques. Énergie par atome de chaque solution calculée en fonction du paramètre de maille du fil. Cas du nickel dans la cérine, $G = 5$.

L'énergie des solutions trouvées en fonction de leur paramètre de maille dans le cas du nickel dans la cérine est représenté figure 3.9. La courbe en énergie n'est plus doublée, comme c'était le cas pour le premier algorithme. Le minimum en énergie est atteint pour un paramètre de maille du nickel proche de la valeur *bulk*. Cela confirme les observations expérimentales selon lesquelles l'état dilaté est un état métastable pour le système. Cependant, nous ne pouvons toujours pas expliquer pourquoi les fils sont dilatés. Cela nous pousse à envisager d'autres méthodes pour aborder le problème. En particulier, jusqu'à présent, le mécanisme de croissance des fils n'a pas été intégré dans le modèle.

II.2.2 Prise en compte de la croissance

La méthode précédente ne prend pas en compte la croissance des fils. Nous modélisons maintenant l'état du fil au cours de sa croissance de cette manière :

- partant d'un état à n plans atomiques, on en rajoute un $(n + 1)$ -ième. On le positionne à la côte $Z_{n+1} = Z_n + A_0$;
- l'énergie de ce nouveau système est minimisée pour obtenir un état à $n + 1$ plans atomiques relaxés.

Dans un premier temps, afin de saisir ce qui se passe, la minimisation d'énergie peut être faite avec comme paramètre libre la position du dernier plan atomique uniquement, celui qui vient d'être ajouté. Cette simplification permet de visualiser plus facilement le mécanisme étape par étape. Elle permet aussi de résoudre analytiquement le problème. Le cas du nickel dans la cérine est traité ici. Partons d'une chaîne composée de n plans atomiques, le n -ième étant dans un minimum du potentiel sinusoïdale de la matrice, à la côte $Z_n = 0$. Sur les schémas qui suivent, l'écart de paramètre de maille entre le nickel et la cérine et les déplacements des plans atomiques sont exagérés pour faire ressortir la physique. Les lignes verticales pointillées représentent les positions de côte multiple de a_0 , c'est-à-dire les positions relaxées des plans atomiques.

a) dépôt 1

b) minimisation

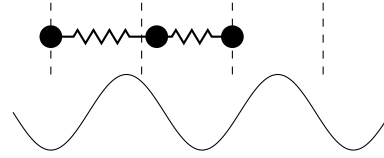
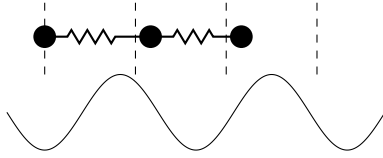


Tout d'abord, le $n + 1$ -ième plan atomique est ajouté à la côte $Z_{n+1} = A_0$ (schéma a). À partir de cette position, le plan est déplacé pour minimiser son énergie. Localement, l'énergie d'interaction avec la matrice est linéaire avec la position, tandis que l'énergie élastique d'interaction avec le plan n est quadratique. Ainsi, le plan atomique $n + 1$ a

tendance à s'éloigner du n pour minimiser l'énergie d'interaction avec la matrice, jusqu'à ce que l'énergie élastique croisse pour la compenser. La position d'équilibre du plan $n+1$ est telle que la distance entre le plan n et le plan $n+1$ est supérieure à a_0 (schéma b); on note $Z_{n+1} = A_0 + \zeta_{n+1}$, où $\zeta_{n+1} > 0$.

c) dépôt 2

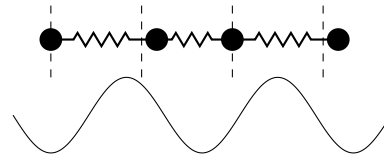
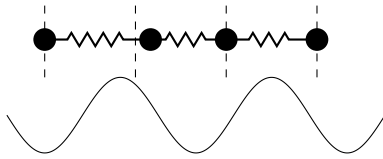
d) minimisation



Le plan $n+2$ est ajouté à une distance A_0 du plan $n+1$, c'est-à-dire à la cote $Z_{n+2} = Z_{n+1} + A_0$ (schéma c). Ensuite, il est déplacé pour minimiser son énergie. Dans ce cas, l'énergie d'interaction avec la matrice tend à le rapprocher du plan $n+1$, jusqu'à ce que l'énergie élastique la compense. Pour ce deuxième dépôt, la position d'équilibre du plan $n+2$ est telle que la distance entre le plan $n+1$ et le plan $n+2$ est inférieure à A_0 (schéma d); on note $Z_{n+2} = Z_{n+1} + A_0 + \zeta_{n+2}$, où $\zeta_{n+2} < 0$. On peut montrer analytiquement qu'au premier ordre, $\zeta_{n+2} = -\zeta_{n+1}$, ce qui fait que $Z_{n+2} = 2A_0$. Au final, le plan se trouve à l'endroit où il aurait dû être s'il n'y avait pas eu de potentiel sinusoïdal.

e) dépôt 3

f) minimisation



Le plan $n+3$ est ajouté à une distance A_0 du plan $n+2$, c'est-à-dire à la cote $Z_{n+3} = Z_{n+2} + A_0$ (schéma e). Ensuite, il est déplacé pour minimiser son énergie. Localement, le potentiel sinusoïdal est harmonique. Cependant, puisque trois mailles de nickel sont légèrement plus petites que deux mailles de cérium, le plan $n+3$ n'est pas au minimum du potentiel sinusoïdal. Il va donc s'éloigner du plan $n+2$ jusqu'à ce que l'énergie harmonique viennent compenser le gain en énergie d'interaction avec la matrice. La position d'équilibre du plan $n+3$ est telle que la distance entre le plan $n+2$ et le plan $n+3$ est supérieure à a_0 (schéma b); on note $Z_{n+3} = 3A_0 + \zeta_{n+3}$, où $\zeta_{n+3} > 0$.

À partir de ce point, le cycle recommence. le dépôt du plan $n+4$ donnera les même résultats que le dépôt du plan $n+1$. Ainsi, sur trois plans atomiques déposés, deux vont

avoir tendance à augmenter le paramètre de maille de la chaîne, tandis qu'un seul le réduira. Globalement, la chaîne a tendance à voir son paramètre de maille augmenter au fur et à mesure des dépôts.

La minimisation d'énergie peut se faire numériquement avec comme paramètres libres la position de tous les plans atomiques. Au cours de cette thèse, l'algorithme a été implémenté en Python et la fonction *minimize* de la bibliothèque *linealg* de *numpy* a été utilisée pour réaliser les minimisations d'énergie. La fonction renvoie la matrice hessienne au point de convergence. Calculer ses valeurs propres pour vérifier qu'elles sont positives permet de s'assurer que l'algorithme a bien atteint un minimum local. Construire un fil de 400 plans atomiques, de 70 nm de longueur, prend quelques heures de calculs sur un ordinateur de bureau. Le paramètre de maille de la chaîne au cours de la "croissance" de la chaîne, après chaque minimisation d'énergie, est représentée figure 3.10.

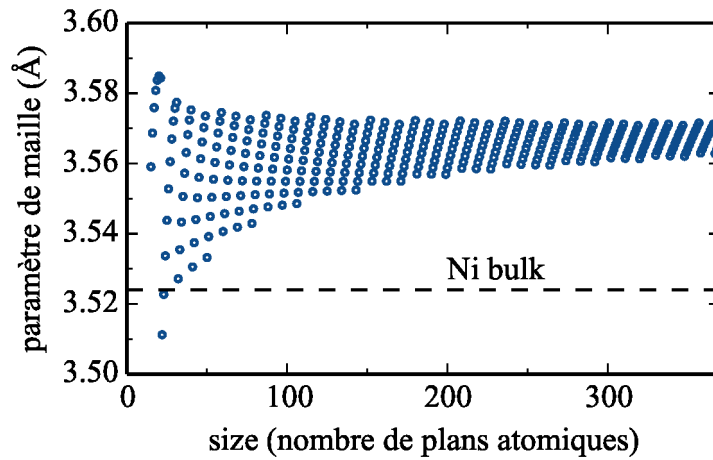


FIGURE 3.10: Paramètre de maille de la chaîne d'oscillateurs harmoniques en fonction de la longueur de la chaîne. Ce qui est représenté est le paramètre de maille moyen de la chaîne après chaque minimisation d'énergie dans l'algorithme d'ajout des plans atomiques les uns après les autres. Cas du nickel dans $(\text{Sr,Ba})\text{TiO}_3$, $G = 10$.

Le paramètre de maille converge vers une valeur plus grande que le paramètre bulk du nickel. On retrouve ce qu'on observe pour une minimisation à la main : globalement, la chaîne a tendance à voir son paramètre de maille augmenter au fur et à mesure des dépôts. Chaque minimisation d'énergie fait converger le système vers un minimum local d'énergie, un état dilaté différent de l'état de plus basse énergie.

Dans le modèle de Frenkel-Kontorova, augmenter G revient à diminuer l'amplitude du potentiel sinusoïdal avec le potentiel harmonique d'interaction inter-atomique constant. Plus précisément, augmenter G revient à augmenter le diamètre des fils. On peut donc changer le diamètre des fils dans l'étude numérique. La figure 3.11 montre le paramètre de maille final d'une chaîne de 300 plans atomiques de nickel dans une matrice de

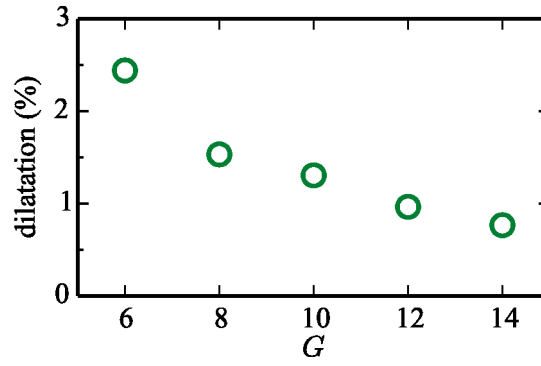


FIGURE 3.11: Dilatation finale d'une chaîne de 300 éléments après minimisations successives d'énergie, en fonction de la valeur du paramètre G . Cas du nickel dans $(\text{Sr,Ba})\text{TiO}_3$.

$(\text{Sr,Ba})\text{TiO}_3$ pour différentes valeurs G . Le paramètre de maille diminue quand G augmente. Concrètement, cela signifie que la dilatation du fil diminue quand son diamètre augmente. On retrouve bien les résultats expérimentaux. De plus, la dilatation mesurée est de 1.5% pour l'échantillon $(\text{STO12}|\text{M2})_0$. Cela correspond à une valeur de G comprise entre 8 et 10. On peut en déduire une énergie d'interface comprise entre 1.5 et 2 J m^{-2} , ce qui est l'ordre de grandeur attendu [126].

En conclusion, le modèle de Frenkel-Kontorova adapté à l'épitaxie verticale des fils en matrice nous a permis tout d'abord de retrouver les tendances observées expérimentalement. D'une part, l'état dilaté des fils est un état métastable. Ceci confirme les expériences de recuits et de refroidissement lent menées sur les échantillons. D'autre part, la dilatation des fils diminue que leur diamètre augmente. De plus, ce modèle nous a permis de montrer que l'état dilaté métastable est un état sélectionné au cours de la croissance, par convergences successives vers un état dilaté. L'élément moteur de ce mécanisme est la minimisation de l'énergie d'interface entre le fil et la matrice.

Cependant, la périodicité apparaît à nouveau sur la figure 3.10. Dans ce cas, c'est une périodicité de sept, car la matrice est le titanate de strontium et de baryum. Nous pouvons penser que cela vient du fait que le modèle est unidimensionnel. En effet, il suggère que les plans atomiques successifs du fils se forment et se déposent par bloc lors de la croissance. Ils sont alors soumis à l'interaction d'une matrice parfaitement formée. Il est probable qu'en réalité, les plans atomiques se forment petit à petit, et ne subissent qu'une interaction partielle de la matrice qui se construit en même temps. Cependant, il n'est pas possible de rendre compte d'un tel phénomène avec ce modèle unidimensionnel.

Dans la partie suivante, nous abordons l'étude des modes de déformation à trois dimensions des nanofils.

III Inhomogénéités du champ de déformation

III.1 Mise en évidence des inhomogénéités

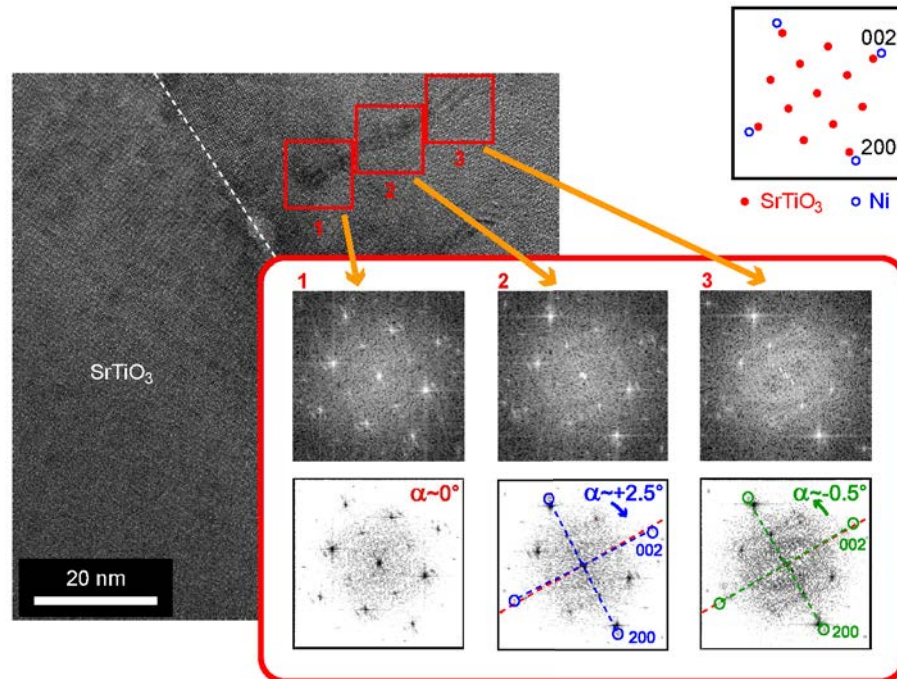


FIGURE 3.12: Image en microscopie électronique en transmission de nanofils de nickel dans une matrice de titanate de strontium et de baryum. Les transformées de Fourier des trois zones entourées en rouge, notées 1, 2 et 3, sont calculées et montrées dans l'encart. La rotation des figures de diffraction des zones 2 et 3 sont mesurées en fonction de celle de la zone 1, qui sert de référence. Le schéma en haut à droite montre l'indexation des taches de diffraction.

La modélisation des fils par le modèle de Frenkel-Kontorova est unidimensionnelle. Elle ne peut pas rendre compte de modes de déformation compliqués, comme des désorientations cristallines. Or, des images de microscopie électronique en transmission montrent que de telles déformations existent. La figure 3.12 montre un fil de nickel dans une matrice de titanate de strontium et de baryum. Trois transformées de Fourier sont calculées le long du fil, à une dizaine de nanomètres d'intervalle : ce sont les images 1, 2 et 3 de la figure 3.12. Elles montrent que les plans cristallographiques tournent le long du fil. L'amplitude de la rotation mesurée ici est de l'ordre du degré et l'angle de rotation change sur une dizaine de nanomètres. Les modes de déformation des nanofils semblent donc plus compliqués que ce qui est suggéré par l'étude unidimensionnelle à l'aide du modèle de Frenkel-Kontorova.

Cette vue, à l'aide de la microscopie électronique en transmission, est une vue locale des déformations. Même en analysant un grand nombre d'images, nous ne pouvons étudier qu'un petit nombre des nanofils, un échantillon d' 1 mm^2 contenant plus d'un milliard de

nanofils. Par ailleurs, les images obtenues sont des images en projections, qui ne donnent pas directement une vue des modes de déformation en trois dimensions. Ainsi, nous utilisons plutôt la diffraction des rayons X pour avoir une vue globale de la déformation dans les nanofils. Plus précisément, nous étudions d'une part la forme de taches de diffractions mesurées par des cartographies de l'espace réciproque et d'autre part des profils de diffraction.

Dans la suite de cette partie, nous montrons les mesures expérimentales sur deux échantillons représentatifs. Ensuite, nous analysons ces mesures pour décrire les modes de déformations. L'étude complète sort du cadre de cette thèse, car elle nécessite à la fois des mesures expérimentales complémentaires et des analyses plus poussées. Cependant, il est possible de donner quelques informations générales sur les déformations dans les nanofils.

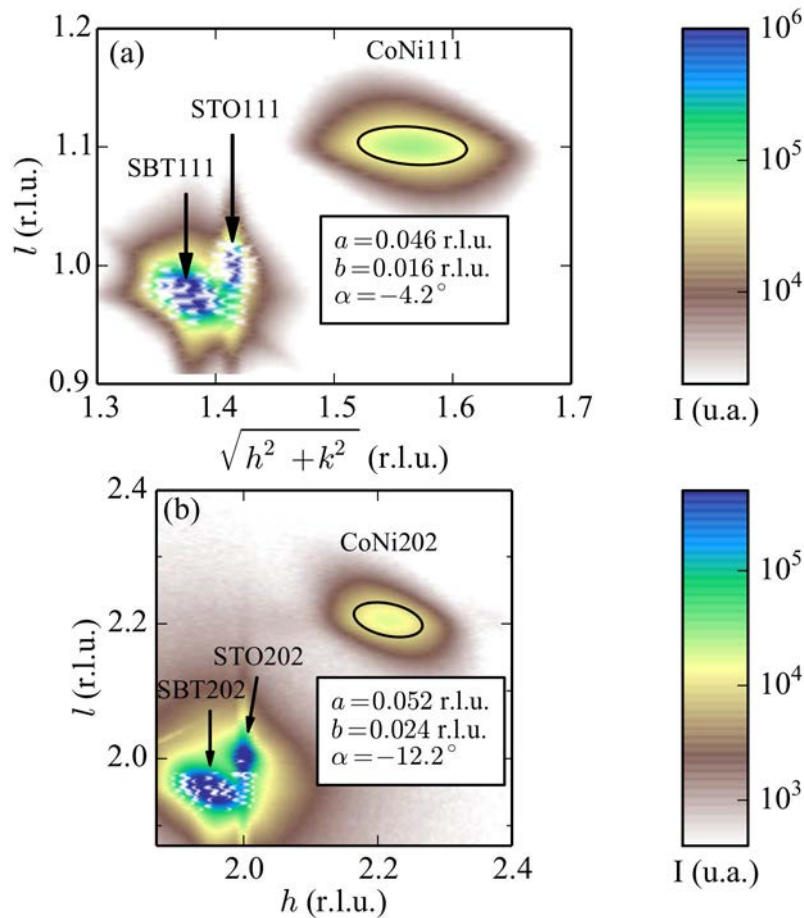


FIGURE 3.13: Cartographies de l'espace réciproque de l'échantillon (STO6|M1)₂₀ autour des taches 111 (a) et 202 (b) du substrat. Les taches du substrat, de la matrice et des nanofils sont indiquées respectivement par STO, SBT et CoNi. La tache des nanofils est ajustée à mi-hauteur par une ellipse. Les demi-axes a et b et l'inclinaison α du grand-axe par rapport à l'horizontale sont indiqués sur les cartographies. r.l.u. signifie unité de réseau réciproque (en anglais, *reciprocal lattice unit*).

On rappelle que l'appellation hors-plan désigne la direction de l'espace réciproque parallèle à \vec{c}^* . On l'appelle ainsi car elle correspond à la direction perpendiculaire à la couche mince dans l'espace direct. L'appellation dans le plan désigne l'ensemble des directions contenues dans le plan (\vec{a}^*, \vec{b}^*) . On l'appelle ainsi car ce plan correspond au plan de la couche mince dans l'espace direct.

III.2 Mesures expérimentales

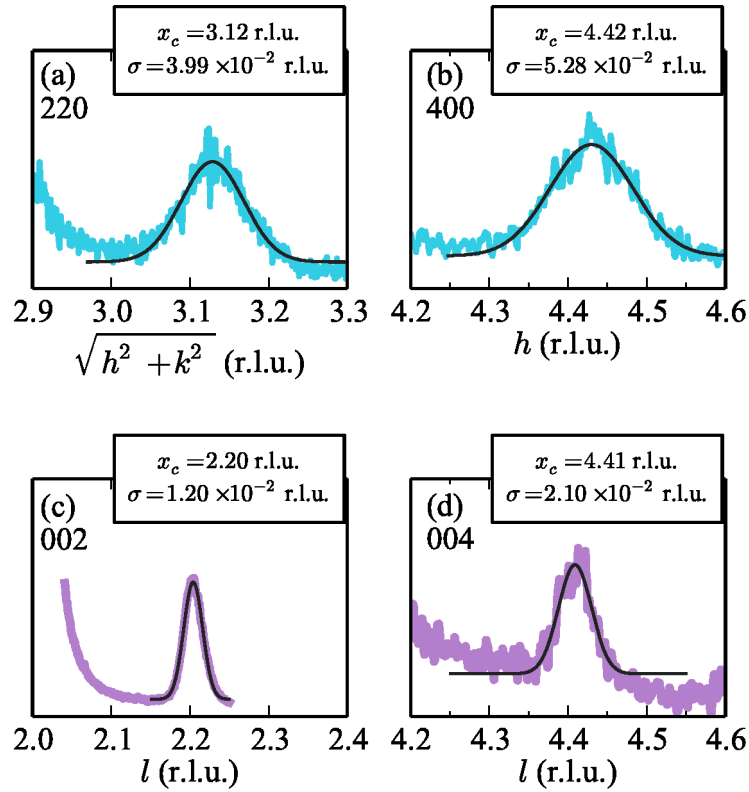


FIGURE 3.14: Profils de diffraction mesurés sur l'échantillon (STO6|M1)₂₀ à travers les taches des nanofils. (a) Tache 220, mesurée selon la direction dans le plan. (b) Tache 400, mesurée selon la direction dans le plan. (c) Tache 002, mesurée selon la direction hors plan. (d) Tache 004, mesurée selon la direction hors plan. Les mesures expérimentales sont tracées en trait épais bleu ou rose. Chaque pic est ajusté par une gaussienne d'expression générale $y = y_0 + y_1 \exp\left(-\frac{(x-x_c)^2}{2\sigma^2}\right)$, tracée en trait fin noir. Le centre de la gaussienne x_c et son écart-type σ sont indiqués sur chaque courbe. Les quatre courbes ont la même échelle en abscisse.

Tout d'abord, nous nous intéressons à l'échantillon (STO6|M1)₂₀, qui présente une faible dilatation axiale de l'ordre de 0.3%. La figure 3.13 montre deux cartographies réalisées autour des taches 111 et 202 du substrat. Les taches des nanofils sont inclinées par rapport à l'horizontal, de -4.2° pour 111 et -12.2° pour 202. Par ailleurs, elles sont anisotropes et allongées dans la direction dans le plan, c'est-à-dire selon les directions h

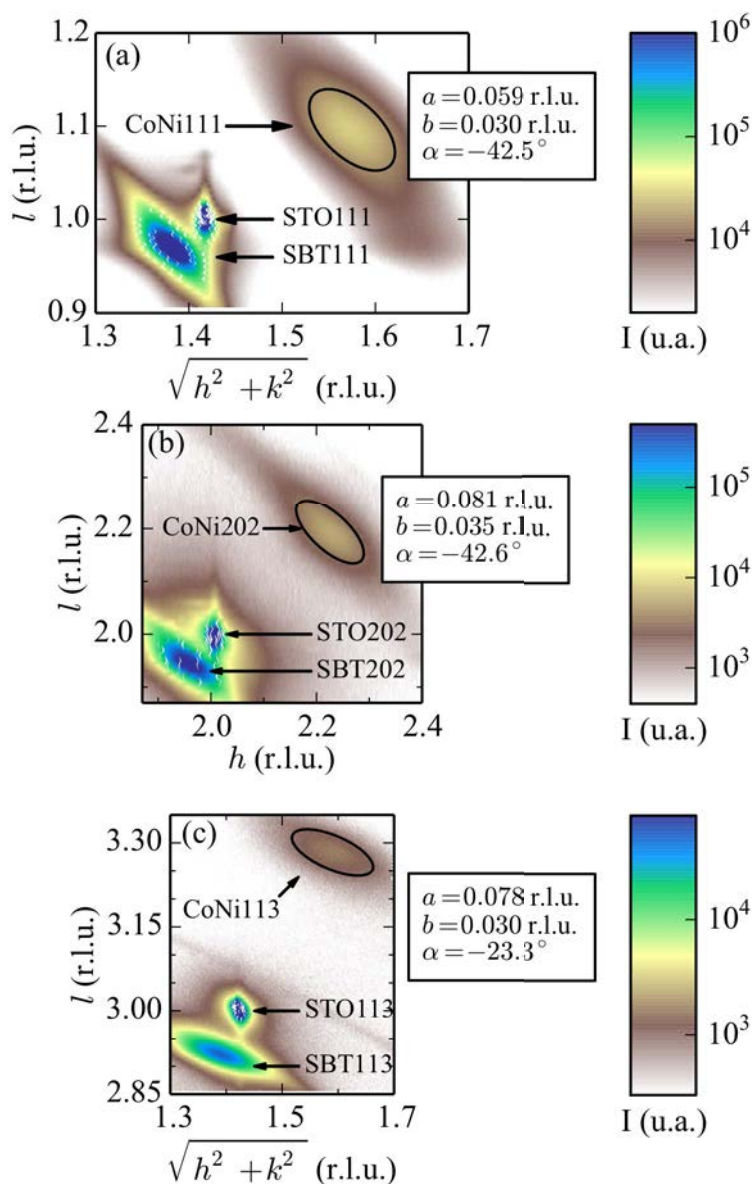


FIGURE 3.15: Cartographies de l'espace réciproque de l'échantillon $(\text{STO}12|\text{M}5)_{40}$ autour des taches 111 (a), 202 (b) et 113 (c) du substrat. Les taches du substrat, de la matrice et des nanofils sont indiquées respectivement par STO, SBT et CoNi. Pour chaque cartographie, la tache des nanofils est ajustée à mi-hauteur par une ellipse. Les demi-axes a et b et l'inclinaison α du grand-axe par rapport à l'horizontale sont indiqués dans l'encart.

et k . On le vérifie sur les profils de diffraction unidimensionnels. Ces profils sont mesurées sur des taches non-diagonales, c'est-à-dire des taches soit dans le plan défini par $l = 0$ dans l'espace réciproque, soit le long de l . Quatre profils sont présentés figure 3.14 : un profil mesuré sur la tache 220, dans le plan, le long de $\vec{a}^* + \vec{b}^*$ (a), un profil mesuré sur la tache 400 dans le plan, le long de la direction h (b), un profil hors plan de la tache 002 (c) et un profil hors plan de la tache 004 (d). Pour chaque profil, le pic des

nanofils est ajustée par une gaussienne. Tout d'abord, on constate bien que la largeur hors-plan des taches est plus petite que la largeur dans le plan. Par ailleurs, les largeurs changent avec l'ordre de diffraction. Dans le plan, la largeur à mi-hauteur du pic 220 est de 9.4×10^{-2} unités de réseau réciproque et la largeur à mi-hauteur du pic 400 est de 12.5×10^{-2} unités de réseau réciproque, soit un rapport 1.32 entre les deux largeurs. Le long de la direction hors plan, la largeur à mi-hauteur du pic 002 est de 2.8×10^{-2} unités de réseau réciproque et la largeur à mi-hauteur du pic 004 est de 4.9×10^{-2} unités de réseau réciproque, soit un rapport de 1.75 entre les deux largeurs. Ainsi, globalement, les taches sont allongées dans le plan et leur largeur augmente avec l'ordre de diffraction.

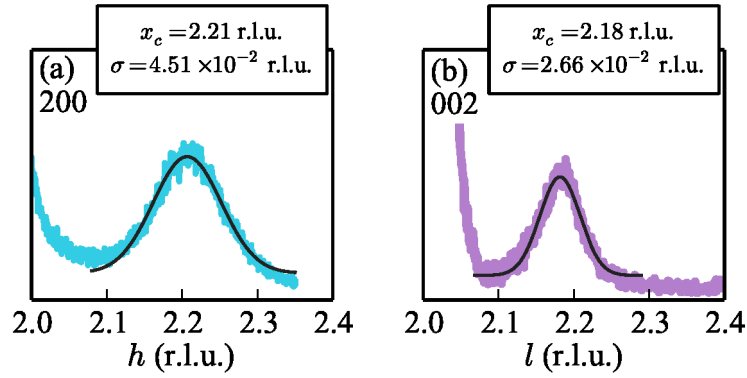


FIGURE 3.16: Profils de diffraction mesurés sur l'échantillon (STO12|M5)₄₀ dans la direction dans le plan pour la tache 200 (a) et hors plan pour la tache 002 des nanofils (b). Les mesures expérimentales sont tracées en trait épais bleu ou rose. Chaque pic est ajusté par une gaussienne d'expression générale $y = y_0 + y_1 \exp\left(-\frac{(x-x_c)^2}{2\sigma^2}\right)$, tracée en trait fin noir. Le centre de la gaussienne x_c et son écart-type σ sont indiqués sur chaque courbe.

Nous nous intéressons maintenant à l'échantillon (STO12|M5)₄₀. Cet échantillon présente une dilatation axiale moyenne de 1.2%. La figure 3.15 montre trois cartographies de l'espace réciproque. Les cartographies ont été réalisées autour des tache 111, 202 et 113 du substrat. Les taches des nanofils sont inclinées par rapport à l'horizontal, de -42.5° pour 111, -42.6° pour 202 et -23.3° pour 113. Cela signifie qu'elles sont quasiment orientées ortho-radialement. Par ailleurs, les profils hors plan pour la tache 002 et dans le plan pour 200 montrent que les taches sont allongées dans la direction radiale. Les taches 400 et 004 ne sont pas mesurables pour cet échantillon.

En résumé, les mesures expérimentales montrent que :

- les taches de diffraction sont elliptiques,
- les taches sont allongées dans la direction dans le plan,
- la largeur des taches dépend de l'ordre de diffraction,
- les taches diagonales sont inclinées par rapport à la direction dans le plan.

L'inclinaison des taches suggère que le désordre cristallin est plus grand dans l'échantillon (STO12|M5)₄₀ que dans (STO6|M1)₂₀. Nous allons le montrer dans la partie suivante. Par ailleurs, le fait que les taches sont allongées dans la direction dans le plan se retrouve pour les deux échantillons. La largeur des taches 200 correspond à une longueur de cohérence de l'ordre de 4 nm, ce qui est le diamètre des fils. La forme globale des taches, étirées dans le plan, traduit donc le grand rapport d'aspect des nanofils. Par contre, la largeur des taches 002 correspond à une longueur de cohérence de l'ordre de 10 nm, ce qui ne peut pas s'expliquer simplement à l'aide de la forme. De plus, il n'est pas possible d'expliquer simplement le fait que les taches s'élargissent avec l'ordre de diffraction ou le fait que les taches diagonales soient inclinées et que leur angle d'inclinaison dépende de l'ordre de la tache. Il est nécessaire de modéliser plus précisément la déformation. Dans la suite de cette partie, nous étudions deux cas limites et les comparons aux mesures expérimentales.

III.3 Intensité diffractée par un cristal

Nous voulons déterminer l'influence des inhomogénéités du champ de déformation sur l'intensité diffractée par les nanofils. On ne prend pas en compte la dilatation moyenne, qui a été étudiée au début de ce chapitre, et on se concentre uniquement sur les écarts à cette valeur moyenne. On se place au voisinage d'une tache de Bragg. On considère que le facteur de diffusion des atomes et que le facteur de structure sont constants, égaux à leur valeur au niveau de la tache de Bragg. Alors, l'amplitude de l'onde diffractée dans la direction \vec{Q} de la tache de Bragg est, à une constante près que l'on omet :

$$A = \sum_m e^{-i\vec{Q}\vec{r}_m} \quad (3.16)$$

On suppose que la structure cristalline est légèrement désordonnée, c'est-à-dire que les atomes du cristal sont écartés de la position du réseau de Bravais. Pour simplifier l'écriture, on suppose que la maille cristalline ne contient qu'un seul atome. On écrit $\vec{r}_m = \vec{R}_m + \vec{u}_m(\vec{R}_m)$ où les $\{\vec{R}_m\}$ sont les positions du réseau de Bravais.

$$A = \sum_m e^{-i\vec{Q}(\vec{R}_m + \vec{u}_m)} \quad (3.17)$$

$$= \sum_m e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_m} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{u}_m} \quad (3.18)$$

Ce qui nous intéresse est $|A|^2$, qui est, à un coefficient près, la densité spectrale de puissance de la fonction $f : \vec{R}_m \mapsto e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{u}(\vec{R}_m)}$. Or, d'après le théorème de Wiener-Khintchine, la densité spectrale de puissance d'un signal est la transformée de Fourier

de son auto-corrélation. Ainsi :

$$I = TF\{G(n)\} \quad (3.19)$$

$$= TF\{\langle e^{i\vec{Q}\cdot\vec{u}_{n-p}} e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{u}_p} \rangle_p\} \quad (3.20)$$

où $G(n)$ est la fonction d'auto-corrélation de $(e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{u}_n})_n$, $TF\{G(n)\}$ symbolise la transformée de Fourier, $\langle . \rangle_p$ représente la valeur moyenne sur p . Ainsi, l'intensité diffractée par un cristal est la transformée de Fourier de sa fonction d'auto-corrélation. Les mesures de diffraction nous donnent des informations sur la fonction d'auto-corrélation du cristal, et donc sur le cristal. Inversement, on peut aussi émettre des hypothèses sur la nature des déformations dans le cristal, déterminer la fonction d'auto-corrélation correspondante, calculer sa transformée de Fourier et la comparer aux mesures expérimentales. C'est de cette manière que nous allons procéder par la suite. **Nous allons décrire deux modèles limites et calculer leur figure de diffraction pour la comparer aux mesures expérimentales.**

III.4 Modèle du nanofil texturé

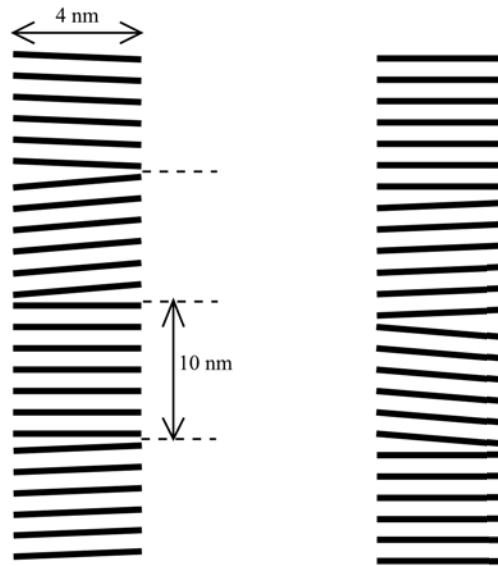


FIGURE 3.17: Schéma décrivant le modèle des nanofils texturés. Les plans (001) de deux nanofils sont schématisés.

Le modèle le plus simple que l'on peut imaginer à partir de la figure 3.12 est un modèle dans lequel un nanofil est constitué de domaines cristallins d'une dizaine de nanomètres de long, désorientés de quelques degrés les uns par rapport aux autres. Ce modèle a été utilisé pour modéliser la désorientation cristalline dans des isolants topologiques [142]

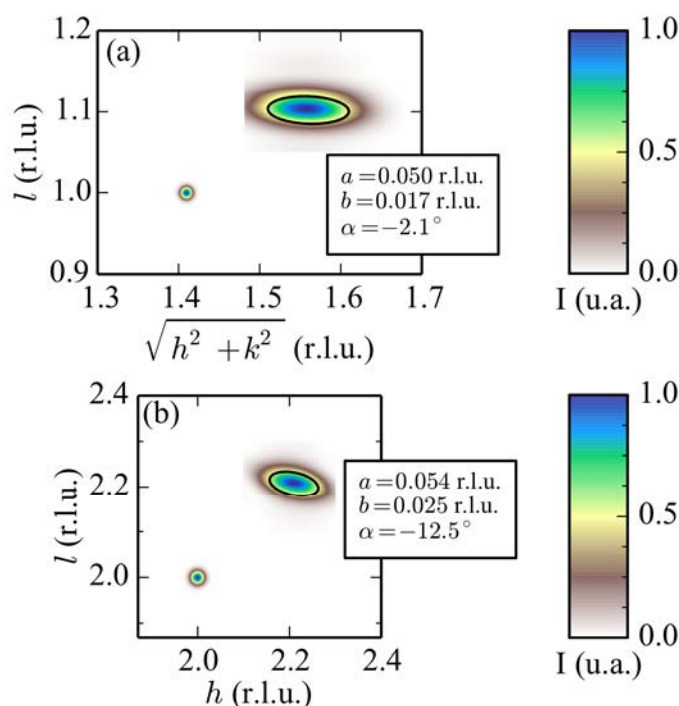


FIGURE 3.18: Simulations de cartographies de l'espace réciproque autour des taches 111 (a) et 202 (b) du substrat dans le cadre du modèle du nanofil polycristallin avec $\theta_c = 0.5^\circ$.

ou dans ZnTe [143] par exemple. La figure 3.17 montre un schéma décrivant ce modèle appliqué à notre cas : on suppose qu'un nanofil est constitué de dix domaines cylindriques empilés, de dix nanomètres de haut et de quatre nanomètres de diamètre chacun. L'angle de désorientation de chaque domaine est choisi aléatoirement avec une loi normale centrée sur 0 et d'écart-type θ_c , paramètre ajustable des simulations. On calcule numériquement la figure de diffraction obtenue dans le cadre de ce modèle. On fait l'hypothèse que les plans atomiques d'un nanofil diffractent de manière cohérente entre eux, mais que la cohérence se perd d'un nanofil à l'autre. Pour calculer l'intensité diffractée par un nanofil, on ajoute l'amplitude diffractée par chaque domaine cristallin le constituant. Ensuite, on ajoute les intensités diffractées par 200 nanofils, afin d'accumuler de la statistique. Enfin, une tache gaussienne a été ajoutée à la position attendue du substrat sur les cartographies obtenues, afin de comparer avec les figures 3.13 et 3.15. La tache des nanofils a été ajustée à mi-hauteur par une ellipse afin de comparer aux résultats expérimentaux.

La figure 3.18 montre la simulation de cartographies de l'espace réciproque autour des taches 111 et 202 pour $\theta_c = 0.5^\circ$. Les taches ne sont pas orientées ortho-radialement et leur angle de rotation par rapport à l'horizontal est de l'ordre d'une dizaine de degrés, comme ce qu'on mesure pour l'échantillon (STO6|M1)₂₀. $\theta_c = 0.5^\circ$ donne un bon angle pour la tache 202, mais un angle trop petit pour la tache 111. La figure 3.19 montre

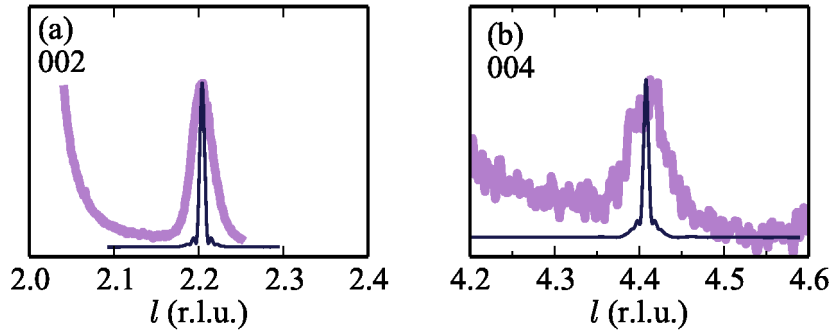


FIGURE 3.19: Comparaison entre les profils de diffraction hors-plan mesurés expérimentalement sur l'échantillon (SOT6|M1)₂₀ (en trait épais rose clair) et les simulations dans le cadre du modèle du nanofil texturé (trait fin bleu sombre) pour deux taches : 002 (a) et 004 (b).

les profils de diffraction selon l pour les taches 002 et 004 simulés, ainsi que les profils mesurés expérimentalement. Les pics simulés sont plus étroits que les pics expérimentaux et leur largeur ne varie pas avec l'ordre de diffraction.

La figure 3.20 montre la simulation de cartographies de l'espace réciproque autour des taches 111, 202 et 113 pour $\theta_c = 2^\circ$, soit une désorientation plus grande. Cela correspond à des valeurs de désorientation semblables à ce qui a été observé sur les images TEM figure 3.12. Les trois taches sont quasiment ortho-radiales et on tend vers les résultats observés pour l'échantillon (STO12|M5)₄₀. $\theta_c = 2^\circ$ est la plus petite valeur permettant d'obtenir une tache 202 quasi-ortho-radiale. Pour des valeurs plus grandes, les valeurs des demi-axes de l'ellipse à mi-hauteur augmentent et s'éloignent des valeurs expérimentales.

Ainsi, le modèle du nanofil texturé donne des tendances. Tout d'abord, lorsque la désorientation des domaines cristallographiques augmente dans les fils, les taches s'écartent de l'horizontal et tendent vers l'arc polycristallin. On confirme donc que l'échantillon (STO12|M5)₄₀ est plus désordonné que l'échantillon (STO6|M1)₂₀. Dans le cadre de ce modèle, la désorientation des domaines cristallins des fils de l'échantillon (STO12|M5)₄₀ est de l'ordre de deux degrés, tandis que pour l'échantillon (STO6|M1)₂₀, elle est de l'ordre de 0.5 degrés. Par ailleurs, l'angle d'inclinaison des taches dépend de leur position dans l'espace réciproque, ce qui reproduit les résultats sur (STO6|M1)₂₀. Cependant, ce modèle ne permet pas de décrire totalement les mesures expérimentales. On ne peut pas expliquer la largeur des taches dans la direction hors plan, ni leur augmentation avec l'ordre de diffraction.

Enfin, les cartographies de l'espace réciproque de l'échantillon (STO12|M5)₄₀ montrent des taches légèrement ortho-radiales pour la matrice. La matrice semble donc elle-même texturée. Si les nanofils sont en épitaxie dans la matrice, alors on peut aussi envisager un modèle dans lequel les nanofils sont monocristallins, mais légèrement désorientés les

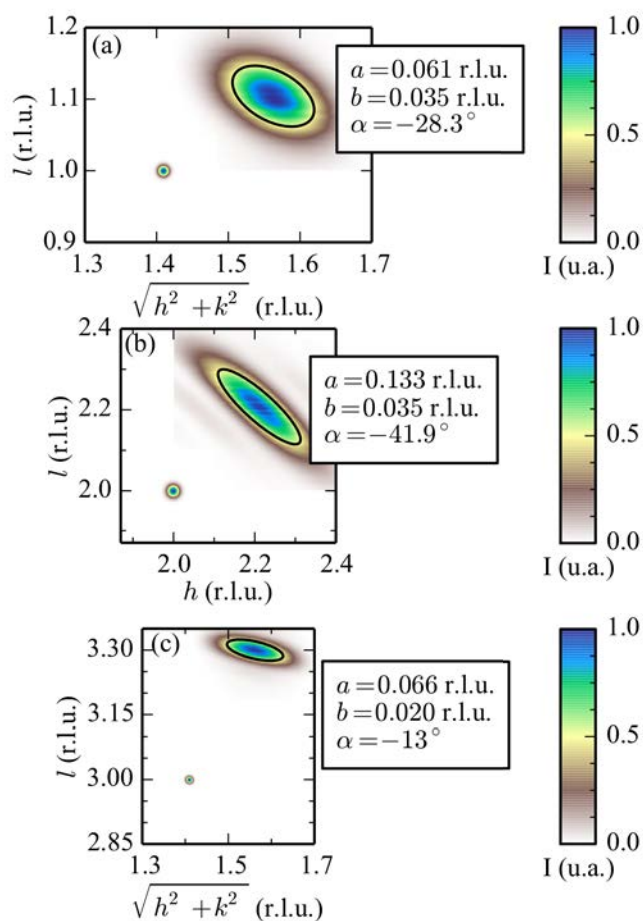


FIGURE 3.20: Simulations de cartographies de l'espace réciproque autour des taches 111 (a), 202 (b) et 113 (c) du substrat dans le cadre du modèle du nanofil polycristallin avec $\theta_c = 2^\circ$.

uns par rapport aux autres. Les simulations de figure de diffraction donnent les mêmes résultats que pour le cas des nanofils texturés. Il n'est donc pas possible de privilégier un des deux modèles. Dans le cas de (STO6|M1)₄₀, la tache n'est pas ortho-radiale, ce qui exclut de fait tout effet de texturation de la matrice.

III.5 Modèle du gradient de déformation

On se place maintenant dans le modèle du gradient de déformation. Ce modèle a été utilisé pour modéliser des films semiconducteurs contenant un grand nombre de dislocations [144–146]. On considère que les nanofils sont monocristallins, mais que les atomes sont écartés des positions du réseau de Bravais. L'écart à la position d'équilibre est non-constant, mais continu le long du fil. On va pouvoir décrire la déformation à l'aide de

son gradient. D'après l'équation 3.19, l'intensité de l'onde diffractée par le cristal est :

$$I = \sum_p e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_p} G(\vec{R}_p) \quad (3.21)$$

où les $\{\vec{R}_p\}$ sont les différences des vecteurs du réseau de Bravais du cristal et G est la fonction d'auto-corrélation de $\left(e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{u}(\vec{R}_p)}\right)_p$. Dans un premier temps, raisonnons à une dimension pour simplifier les calculs. On se place au voisinage d'une tache de Bragg. On a :

$$I = \sum_p e^{-iQ \cdot R_p} G(R_p) \quad (3.22)$$

Si on note $u_n = u(R_n)$ l'écart à la position moyenne de l'atome situé en R_n , on a :

$$G(R_p) = \langle e^{iQ \cdot u(R_n + R_p)} e^{-iQ \cdot u(R_n)} \rangle_n \quad (3.23)$$

$$= \langle e^{iQ \cdot (u(R_n + R_p) - u(R_n))} \rangle_n \quad (3.24)$$

On suppose qu'il n'y a pas de corrélation à longue distance dans le cristal. Par exemple, il n'y a pas de périodicité dans la déformation. Mathématiquement, cela se traduit par $G(R_p) = 0$ pour P grand. En effet, si $(u(R_n + R_p) - u(R_n))$ varie de manière aléatoire, alors $Q \cdot (u(R_n + R_p) - u(R_n))$ prend toutes les valeurs comprises entre $-\pi$ et π et $e^{iQ \cdot (u(R_n + R_p) - u(R_n))}$ parcourt aléatoirement le cercle trigonométrique. Sa valeur moyenne est donc nulle. En première approximation, on se limite au premier ordre pour calculer la différence $(u(R_n + R_p) - u(R_n))$. En notant $\nabla_n u$ le gradient de u au point n :

$$G(R_p) = \langle e^{iQ \cdot (u(R_n) + R_p \nabla_n u - u(R_n))} \rangle_n \quad (3.25)$$

$$= \langle e^{iQ \cdot (R_p \nabla_n u)} \rangle_n \quad (3.26)$$

Plutôt que de faire la moyenne sur n , nous pouvons choisir de faire la moyenne sur les valeurs de gradient de déformation ∇u . On peut alors écrire :

$$G(R_p) = e^{-\frac{1}{2} \langle (QR_p \nabla u)^2 \rangle_u} \quad (3.27)$$

$$= e^{-\frac{1}{2} Q^2 R_p^2 \langle (\nabla u)^2 \rangle_u} \quad (3.28)$$

En calculant la transformée de Fourier et en passant en continu, on obtient :

$$I = e^{-\frac{1}{2} \frac{\Delta q^2}{Q^2 \langle (\nabla u)^2 \rangle}} \quad (3.29)$$

où Δq est l'écart à la tache de Bragg. La largeur à mi-hauteur H de la gaussienne obtenue vaut

$$H = 2\sqrt{2 \ln 2} Q \sqrt{\langle (\nabla u)^2 \rangle} \quad (3.30)$$

Nous constatons qu'elle augmente linéairement avec l'ordre de diffraction Q . C'est un résultat qui correspond aux mesures expérimentales réalisées sur les nanofils et cela suggère que les données peuvent effectivement être interprétées dans le cadre du modèle de gradient de déformation.

Nous pouvons aller plus loin et reprendre ce calcul à deux dimensions. La dimension indexée x correspond à la direction dans le plan et la dimension indexée z correspond à la direction hors-plan. Afin d'alléger le texte, le détail des calculs est présenté en Annexe B. Seuls les résultats importants sont conservés ici.

On montre que la fonction d'auto-corrélation G s'écrit :

$$G(R_p) = e^{-\frac{1}{2} {}^t R_p W_0 R_p} \quad (3.31)$$

où ${}^t R_p$ est le vecteur transposé de R_p et W_0 est la matrice :

$$W_0 = \begin{pmatrix} W_{11} & W_{12} \\ W_{12} & W_{22} \end{pmatrix} \quad (3.32)$$

avec :

$$W_{11} = Q_x^2 \langle u_{x,x}^2 \rangle + Q_z^2 \langle u_{z,x}^2 \rangle \quad (3.33)$$

$$W_{12} = Q_x Q_z (\langle u_{z,x} u_{x,z} \rangle + \langle u_{x,x} u_{z,z} \rangle) \quad (3.34)$$

$$W_{22} = Q_x^2 \langle u_{x,z}^2 \rangle + Q_z^2 \langle u_{z,z}^2 \rangle \quad (3.35)$$

Nous devons prendre en compte la taille finie des nanofils. Mathématiquement, on ajoute les effets de forme en multipliant la gaussienne de l'équation 3.31, qui représente la diffraction par un cristal infini, par une autre gaussienne d'expression :

$$G_{sh}(R_p) = e^{-\frac{1}{2} R_p W_{sh} R_p} \quad (3.36)$$

avec

$$W_{sh} = \begin{pmatrix} 32\pi^2 \ln 2 \frac{a_{STO}^2}{L_x^2} & 0 \\ 0 & 32\pi^2 \ln 2 \frac{a_{STO}^2}{L_z^2} \end{pmatrix} \quad (3.37)$$

où $a_{STO} = 3.905 \text{ \AA}$ est le paramètre de maille du substrat et L_x et L_z sont les dimensions des nanofils dans les directions dans le plan et hors plan, respectivement. Dans notre cas, $L_x = 4 \text{ nm}$ environ et $L_z = 100 \text{ nm}$. On choisit donc de négliger le terme en L_z . Alors, la fonction d'auto-corrélation du cristal devient :

$$G(R) = e^{-\frac{1}{2} R_p W R_p} \quad (3.38)$$

où W est la matrice :

$$W = \begin{pmatrix} W_{11} + W_{sh,x} & W_{12} \\ W_{12} & W_{22} \end{pmatrix} \quad (3.39)$$

avec :

$$W_{11} = Q_x^2 \langle u_{x,x}^2 \rangle + Q_z^2 \langle u_{z,x}^2 \rangle \quad (3.40)$$

$$W_{12} = Q_x Q_z (\langle u_{z,x} u_{x,z} \rangle + \langle u_{x,x} u_{z,z} \rangle) \quad (3.41)$$

$$W_{22} = Q_x^2 \langle u_{x,z}^2 \rangle + Q_z^2 \langle u_{z,z}^2 \rangle \quad (3.42)$$

$$W_{sh,x} = \frac{a_{STO}^2}{L_x^2} 32\pi^2 \ln 2 \quad (3.43)$$

Afin d'obtenir l'intensité diffractée, il faut calculer la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation donnée par 3.38. Elle s'écrit :

$$I(\Delta q) = e^{-\frac{1}{2} \Delta q W^{-1} \Delta q} \quad (3.44)$$

où Δq est l'écart à la tache de Bragg (Q_x, Q_z) étudiée, W^{-1} est l'inverse de W . On montre que :

$$W^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{(W_{sh,x} + W_{xx})(1-\beta)} & -\frac{\beta}{W_{xz}(1-\beta)} \\ -\frac{\beta}{W_{xz}(1-\beta)} & \frac{1}{W_{zz}(1-\beta)} \end{pmatrix} \quad (3.45)$$

avec $\beta = \frac{W_{xz}^2}{(W_{sh,x} + W_{xx})W_{zz}}$.

Alors, la largeur à mi-hauteur des taches dans la direction dans le plan sont :

$$H_x(Q_x, Q_z) = \sqrt{4\pi^2 \left(\frac{a_{STO}}{L_x} \right)^2 + 8 \ln 2 (Q_x^2 \langle u_{x,x}^2 \rangle + Q_z^2 \langle u_{z,x}^2 \rangle)} \quad (3.46)$$

et la largeur à mi-hauteur des taches dans la direction hors-plan sont :

$$H_z(Q_x, Q_z) = 2\sqrt{2 \ln 2 (Q_x^2 \langle u_{x,z}^2 \rangle + Q_z^2 \langle u_{z,z}^2 \rangle)} \quad (3.47)$$

L'angle de rotation θ de la tache (Q_x, Q_z) est donné par :

$$\tan 2\theta = \frac{2W_{xz}}{W_{zz} - (W_{xx} + W_{sh,x})} \quad (3.48)$$

Tache	002	111	202	113	004
Mesures ($\times 10^{-2}$ r.l.u.)	2.8	3.3	5.2	4.9	5.1
Modèle ($\times 10^{-2}$ r.l.u.)	2.8	3.3	5.1	5.2	5.7

Tache	002	111	202	113	220	400
Mesures ($\times 10^{-2}$ r.l.u.)	9.6	9.2	10.2	10.2	9.4	12.4
Modèle ($\times 10^{-2}$ r.l.u.)	9.9	9.2	9.8	10.7	9.5	10.1

TABLE 3.1: Largeur à mi-hauteur hors plan (tableau du haut) et dans le plan (tableau du bas) de certaines taches de diffraction. La ligne *Mesures* donne les valeurs expérimentales. La ligne *Modèle* donne les valeurs obtenues dans le cadre du modèle de gradient de déformation.

En considérant les taches 002, 004, 220, 400, 002, 111 et 113 de l'échantillon (STO6|M1)₂₀, on montre que

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle u_{z,z}^2 \rangle = 3 \times 10^{-5} \\ \langle u_{x,x}^2 \rangle = 2 \times 10^{-5} \\ \langle u_{x,z}^2 \rangle = 6.5 \times 10^{-5} \\ \langle u_{z,x}^2 \rangle = 7 \times 10^{-5} \\ \langle u_{z,x} u_{x,z} \rangle + \langle u_{x,x} u_{z,z} \rangle = -5 \times 10^{-5} \end{array} \right.$$

Ces valeurs sont ajustées sur les largeurs à mi-hauteur des pics et sur les angles de rotation de 111 et 202. Les largeurs mesurées pour (STO6|M1)₂₀ et les valeurs calculées dans le cadre de ce modèle sont montrées dans le tableau 3.1. Nous avons vu que la tache 202 est tournée de 12.2° et la tache 111 de 4.2°. Dans le cadre du modèle, on trouve que la tache 202 est tournée de 13.9° et la tache 111 de 3.9°. Il y a donc un bon accord entre les expériences et les valeurs calculées. Cela confirme le modèle du gradient de déformation pour l'échantillon (STO6|M1)₂₀. Pour l'échantillon (STO12|M5)₄₀, il n'est pas possible de trouver un jeu de paramètres permettant d'ajuster toutes les données. En particulier, on ne peut pas reproduire les valeurs d'angles. Cependant, on peut estimer $\sqrt{\langle u_{z,z}^2 \rangle}$ à partir du profil hors-plan de la tache 002 :

$$\sqrt{\langle u_{z,z}^2 \rangle} = 6.7 \times 10^{-3} \quad (3.49)$$

III.6 Discussion

Les données de diffraction ont été analysées à l'aide de deux modèles : le modèle de nanofils texturés et le modèle du gradient de déformation. Le modèle de nanofils texturés s'appuie sur des propriétés globales, c'est-à-dire l'angle de texture et la taille de blocs

cohérents. Le modèle du gradient de déformation est basé sur des propriétés locales, c'est-à-dire la moyenne quadratique de la déformation locale. Dans ce cas-là, les longueurs de cohérence ne sont pas fixes et sont fonction des vecteurs de diffraction considérés. Avec les deux échantillons analysés, nous voyons que les deux modèles sont nécessaires et complémentaires pour décrire l'assemblée de nanofils, c'est-à-dire que l'assemblée a une certaine mosaïcité avec des inhomogénéités de déformation à l'intérieur de chaque bloc cohérent. Cependant, nous n'avons pas souhaité combiner les deux modèles pour ajuster absolument les données encore peu fournies. Le but ici est plutôt de valider la démarche à suivre pour la suite.

Le modèle de nanofils texturés est le plus adapté pour décrire l'échantillon (STO12|M5)₄₀. En diffraction, les taches diagonales commencent à s'étaler sur les arcs polycristallins. Un angle d'environ 2° est nécessaire pour décrire cette texture et ses conséquences sur les formes des taches. Par contre, on ne peut pas expliquer les largeurs de profil des taches. Dans cette description, la hauteur de blocs a été fixée à 10 nm, hauteur empruntée du modèle du gradient de déformation, ce qui montre la nécessité de recourir aux deux modèles.

Le modèle de gradient de déformation est le plus adapté pour décrire l'échantillon (STO6|M1)₂₀. Tout d'abord, l'élargissement des taches avec l'ordre de diffraction est bien reproduit. Ensuite, nous avons vu que la tache 202 est tournée de 4.2° et la tache 111 de 12.2°, c'est-à-dire qu'elles sont déviées du facteur de forme d'un fil. Les angles et les largeurs de profil des taches sont globalement reproduits par le modèle du gradient de déformation avec les angles 3.9° pour la tache 202 et 13.9° pour la tache 111. Le fait que l'accord n'est pas parfait en angle suggère qu'il faut certainement ajouter de la mosaïcité pour décrire l'ensemble.

On peut déduire des caractéristiques de la déformation locale dans le cadre du modèle du gradient de déformation. Pour l'échantillon (STO6|M1)₂₀, les données expérimentales présentées au tableau 3.1 nous fournissent les moyennes quadratiques de la distorsion locale : $\langle u_{z,z}^2 \rangle$, $\langle u_{x,x}^2 \rangle$, $\langle u_{x,z}^2 \rangle$, $\langle u_{z,x}^2 \rangle$ et $\langle u_{z,x}u_{x,z} \rangle + \langle u_{x,x}u_{z,z} \rangle$. Certaines quantités sont facilement visualisées en termes de déformation élémentaire. Par exemple, $\langle u_{z,z}^2 \rangle$ traduit la fluctuation en dilatation des plans horizontaux. D'autres quantités sont composites et il convient de les considérer également en termes élémentaires. Pour cela, rappelons que le tenseur du gradient des déplacements $u_{i,j}$ peut être décomposé en celui de déformation ε_{ij} , symétrique, et en celui de rotation ω_{ij} , antisymétrique :

$$\begin{pmatrix} u_{x,x} & u_{x,z} \\ u_{z,x} & u_{z,z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \omega_{xz} \\ -\omega_{xz} & 0 \end{pmatrix} \quad (3.50)$$

Cela traduit le fait que pour n'importe quel volume infinitésimal de l'objet, les déplacements relatifs internes peuvent être vus comme la déformation proprement dite, plus une rotation. Ainsi, nous allons analyser les paramètres du modèle du gradient de déformation pour l'échantillon (STO6|M1)₂₀ en termes de déformation et rotation.

La fluctuation des plans horizontaux $\sqrt{\langle \varepsilon_{zz}^2 \rangle}$ est d'environ 5×10^{-3} , ce qui n'est pas du tout négligeable devant la dilatation moyenne de 3×10^{-3} pour cet échantillon. Les fluctuations que nous caractérisons ici sont importantes. Ensuite, si on compare les fluctuations des dilatations des plans horizontaux et verticaux, elles sont du même ordre de grandeur, environ 5×10^{-3} pour la direction hors plan et environ 4×10^{-3} dans la direction dans le plan. Comme nous l'avons vu avec le modèle, cela implique une longueur de cohérence verticale d'environ 10 nm le long des fils et vue par la réflexion fondamentale 002. Par analogie, la longueur de cohérence horizontale apparente pour la réflexion fondamentale 200 dans le plan devrait être également d'environ 10 nm, c'est-à-dire supérieure au diamètre des fils, de 4 nm environ. Cela veut dire que dans le plan, les fils peuvent être considérés comme cohérents.

Par ailleurs, le fait que $\langle u_{x,z}^2 \rangle$ et $\langle u_{z,x}^2 \rangle$ sont du même ordre implique qu'en moyenne, il n'y a pas de couplage entre le cisaillement local et la rotation locale. En effet, d'une part, on a :

$$\langle u_{x,z}^2 \rangle = \langle \varepsilon_{xz}^2 \rangle + \langle \omega_{xz}^2 \rangle + 2 \langle \varepsilon_{xz} \omega_{xz} \rangle \quad (3.51)$$

et d'autre part, on a :

$$\langle u_{z,x}^2 \rangle = \langle \varepsilon_{xz}^2 \rangle + \langle \omega_{xz}^2 \rangle - 2 \langle \varepsilon_{xz} \omega_{xz} \rangle \quad (3.52)$$

Or ces deux valeurs moyennes sont du même ordre de grandeur. Cela signifie que $\langle \omega_{xz} \varepsilon_{xz} \rangle \simeq 0$. On en déduit :

$$\langle \varepsilon_{xz}^2 \rangle + \langle \omega_{xz}^2 \rangle \simeq 7 \times 10^{-5} \quad (3.53)$$

Enfin, intéressons-nous au terme $\langle u_{z,x} u_{x,z} + u_{x,x} u_{z,z} \rangle$, qui peut être écrit $\langle \varepsilon_{xz}^2 - \omega_{xz}^2 + \varepsilon_{xx} \varepsilon_{zz} \rangle$. C'est un terme important dans le modèle, car il couple Q_x et Q_z et implique la rotation des taches diagonales. On voit alors que la rotation des taches peut avoir trois causes : cisaillement $\langle \varepsilon_{xz}^2 \rangle$, rotation locale $\langle \omega_{xz}^2 \rangle$ et couplage entre

les dilatations verticale et horizontale $\langle \varepsilon_{xx}\varepsilon_{zz} \rangle$. Le terme $\langle \varepsilon_{xx}\varepsilon_{zz} \rangle$ est difficile à évaluer. Le couplage se produit dans certains cas. Par exemple, pour une dilatation sphérique, ε_{xx} est identique à ε_{zz} . Dans un essai de traction d'une tige où les faces latérales sont libres, un étirement implique une contraction des côtés, c'est-à-dire que ε_{xx} et ε_{zz} sont couplés et de signes opposés. Dans notre cas où la distorsion pourrait induire toutes sortes de configuration et pour simplifier le raisonnement sur les principes, on fait ici l'hypothèse qu'en moyenne, il n'y a pas de couplage : $\langle \varepsilon_{xx}\varepsilon_{zz} \rangle \simeq 0$. Puisque $\langle u_{z,x}u_{x,z} + u_{x,x}u_{z,z} \rangle = 5 \times 10^{-5}$, on en déduit :

$$\langle \varepsilon_{xz}^2 \rangle - \langle \omega_{xz}^2 \rangle = -5 \times 10^{-5} \quad (3.54)$$

Alors, à partir des deux équations 3.53 et 3.54, on peut déterminer :

$$\sqrt{\langle \varepsilon_{xz}^2 \rangle} = 3.1 \times 10^{-3} \quad (3.55)$$

$$\sqrt{\langle \omega_{xz}^2 \rangle} = 7.7 \times 10^{-3} \quad (3.56)$$

Il y a donc une fluctuation importante en cisaillement dans les fils ($\sqrt{\langle \varepsilon_{xz}^2 \rangle} = 3 \times 10^{-3}$). La fluctuation en rotations locales est de l'ordre 0.4° ($\sqrt{\langle \omega_{xz}^2 \rangle} = 7.7 \times 10^{-3}$). Notons que cette fluctuation est à considérer dans un domaine cohérent uniquement. Elle est totalement indépendante d'une éventuelle mosaïcité dans les nanofils.

Nous voyons avec cet exemple qu'à partir des mesures expérimentales de diffraction, on peut avoir une idée sur les types de distorsions présentes. L'analyse par le modèle du gradient de déformation donne accès à des informations locales dans les fils, ce qui est très important pour d'une part la compréhension de certaines propriétés physiques des fils, et d'autre part une meilleure description de l'épitaxie verticale. Pour l'épitaxie verticale, il faut rappeler que les mécanismes d'accord de réseaux entre la matrice et le fil sont des questions ouvertes. En particulier, nous ne savons pas quels types de défauts peuvent être impliqués dans l'épitaxie. L'analyse locale fournit des éléments clés dans cette perspective : une description de l'interface impliquant des mécanismes ou des défauts dans l'épitaxie verticale devrait être concordante avec des distorsions locales induites dans les fils.

IV Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord mis en évidence expérimentalement le fait que les fils sont dilatés axialement de 1% environ et relaxés radialement. La dilatation ne peut pas s'expliquer par une simple épitaxie par domaines entre la matrice et les fils. De plus, elle diminue lorsque le diamètre des fils augmente. Enfin, des expériences de

recuits ou de refroidissement lent permettent de relaxer partiellement ou totalement les fils. En adaptant le modèle de Frenkel-Kontorova, nous avons démontré que l'état dilaté était sélectionné lors de la croissance des fils, par minimisations d'énergie successives. Par ailleurs, nous avons pu confirmer les résultats expérimentaux, à savoir que la dilatation diminue lorsque le diamètre augmente, et que l'état dilaté est un état métastable pour le système. Ensuite, la déformation des nanofils est inhomogène. Cette inhomogénéité a deux causes. D'une part, les nanofils sont constitués de plusieurs domaines cristallins désorientés les uns par rapport aux autres d'un angle de l'ordre du degré. D'autre part, le champ de déformation au sein d'un domaine est lui-même inhomogène. Nous avons montré que la fluctuation de dilatation hors plan est de l'ordre 0.5%, soit l'ordre de grandeur de la déformation, et que la fluctuation en rotation est de l'ordre de 0.2° .

La caractérisation des inhomogénéités s'est limitée à la comparaison des données expérimentales avec deux modèles simples. Afin d'aller plus loin et combiner les deux approches, il est nécessaire d'acquérir plus de données sur un même échantillon afin de pouvoir ajuster un plus grand nombre de paramètres dans ce modèle hybride. La poursuite de l'étude doit aussi permettre de donner une description locale de l'hétéro-épitaxie verticale.

Enfin, il n'est pas possible de changer la déformation des fils après croissance, sauf en mettant en œuvre des recuits à haute température, opération irréversible. Nous aimerions pouvoir changer la déformation des fils, de manière plus simple. Par exemple, on peut envisager d'utiliser une matrice ferroélectrique, dont on peut changer le paramètre de maille, soit en appliquant un champ électrique, soit en passant une transition de phase structurale en changeant la température. Cela changerait les contraintes imposées sur les nanofils et modifierait leur déformation, via l'interaction au niveau de l'interface verticale.

4

Propriétés magnétiques des nanofils

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux propriétés magnétiques des nanofils. Dans la première partie, nous décrivons les caractéristiques magnétiques principales des nanofils : anisotropies magnétiques, effets des interactions dipolaires et effets de l'agitation thermique. Dans la deuxième partie, nous étudions trois séries différentes d'échantillons : une série d'échantillons de nanofils de nickel, pour lesquels l'anisotropie de forme et l'anisotropie magnéto-élastique sont en compétition, une série d'échantillons de fils d'alliage $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$, avec x variable et une série d'échantillons de fils d'alliage $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$ de diamètre et densité variables.

I Description des caractéristiques magnétiques des nanofils

I.1 Nanomagnétisme et nanofils : état de l'art

En raison de leur rapport d'aspect élevé, les nanofils ferromagnétiques présentent une anisotropie de forme élevée. En conséquence, l'aimantation tend à s'aligner avec l'axe des fils. Ceci induit l'existence de deux états stables saturés : aimantation "vers le haut", aimantation "vers le bas". Cette anisotropie de forme peut être en compétition avec d'autres formes d'anisotropies, magnéto-élastique [8–13] ou magnéto-cristalline [3, 5–7],

qui tendent à modifier le comportement global de la structure. Les différentes anisotropies que interviennent dans notre système sont décrites dans la partie suivante.

Le passage d'un état à l'autre, c'est-à-dire le renversement magnétique, se fait de manière incohérente [14–17], par propagation et nucléation de parois de domaine. La nucléation de la paroi peut se faire sur un bord ou au niveau de défauts dans le fil [17, 147–150]. Il est possible d'induire le déplacement de parois de domaine par un courant polarisé en spin [151–156]. Des dispositifs d'enregistrement numérique dans lesquels les données sont stockées sous forme de parois de domaines que l'on propage grâce à cela sont envisagés [28, 29]. Dans cette optique, la formation et la manipulation de parois de domaine topologiquement stables sont étudiées [18–21].

Des études à haute fréquence ont été conduites sur des assemblés de nanofils. Les ondes de spins dans les nanofils ont été étudiées par diffusion inélastique de la lumière [22–24]. Par ailleurs, des mesures de résonance ferromagnétique ont permis de quantifier l'influence du couplage dipolaire sur l'anisotropie magnéto-statique des fils [25, 26]. Ces travaux ont été complétés par des études numériques sur le couplage dipolaire [26, 149, 157, 158]. De plus, des mesures de résonance ferromagnétique ont été conduites pour déterminer les compétitions d'anisotropies dans les nanofils [7, 27].

Enfin, les nanofils de petit diamètre peuvent être utilisés dans le cadre d'études plus fondamentales sur le ferromagnétisme. Par exemple, la réduction du diamètre des nanofils peut conduire à l'apparition d'effets de taille finie, comme une réduction de la température de Curie [33, 34].

Dans cette thèse, nous sommes restés dans le cadre d'études plutôt fondamentales et nous nous sommes intéressés à la compétition d'anisotropies magnétiques dans les nanofils. Dans la partie suivante, nous rappelons les caractéristiques magnétiques des nanofils qui sont importantes pour notre étude.

I.2 Comportement magnétique d'un nanofil

Considérons tout d'abord un fil d'axe (Oz) composé de nickel ou d'un alliage cubique nickel-cobalt, soumis à un champ magnétique uniforme \vec{H} . L'énergie libre magnétique totale du fil s'exprime sous la forme :

$$F = s \int \left(A \left(\frac{\partial \theta_M}{\partial z} \right)^2 - \mu_0 H M_S \cos(\theta_M - \theta_H) + f_a \right) dz \quad (4.1)$$

où s est la section du nanofil, A est la raideur d'échange du matériau, $\theta_M(z)$ est l'angle entre l'aimantation du fil à la cote z et l'axe du fil (Oz), M_S est l'aimantation du matériau

constituant le fil, H est la norme du champ magnétique extérieur appliqué au fil, θ_H est l'angle entre le champ magnétique et l'axe du fil (Oz) et f_a est l'énergie libre volumique traduisant l'anisotropie magnétique du système (voir figure 4.1 pour les conventions d'angles). Trois termes apparaissent donc dans cette expression de l'énergie : le terme d'échange magnétique, le terme d'énergie de Zeeman et le terme traduisant l'anisotropie magnétique du fil. Ils vont être successivement décrits dans cette partie.

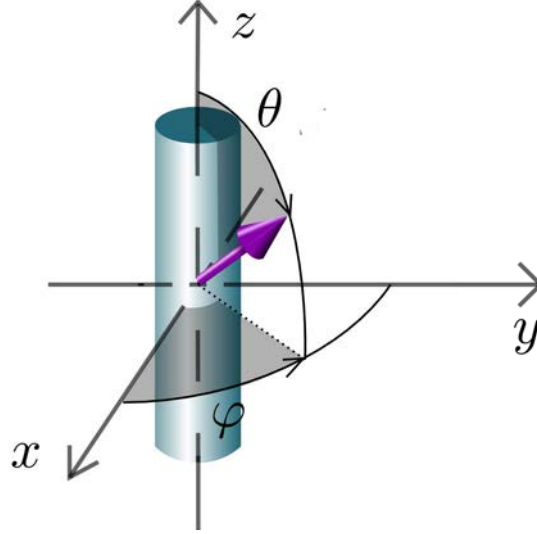


FIGURE 4.1: Définition des angles. Dans le texte, les angles θ_M et φ_M décrivent à l'aimantation, les angles θ_H et φ_H décrivent le champ magnétique appliqué.

Énergie de Zeeman

Le terme $-\mu_0 H M_S \cos(\theta_M - \theta_H)$ représente l'énergie de Zeeman, c'est-à-dire le terme d'interaction entre l'aimantation du matériau constituant le fil et le champ magnétique extérieur appliqué.

Anisotropie magnétique

Nous pouvons décrire trois contributions à l'anisotropie magnétique f_a du nanofil :

- **l'anisotropie de forme.** Dans le cas d'un ellipsoïde de révolution autour de l'axe (Oz), elle peut s'écrire sous la forme¹ [159] :

$$f_{ms} = \frac{\mu_0 M_S^2}{4} (1 - 3D) \sin^2 \theta_M \quad (4.2)$$

où M_S est l'aimantation du matériau constituant l'ellipsoïde, D est le facteur démagnétisant dans la direction z . D'après Osborn [160], dans le cas d'ellipsoïdes

1. L'indice ms est une abréviation pour magnétostatique. En effet, l'anisotropie de forme est une conséquence des interactions dipolaires magnétostatiques dans l'objet étudié.

allongés dans la direction z ,

$$D = \frac{1}{\kappa_0^2} (\ln \kappa_0 - 0.307) \quad (4.3)$$

où κ_0 est le rapport du demi-axe de l'ellipsoïde dans la direction z sur le demi-axe dans la direction radiale. Dans notre cas, pour des fils de 5 nm de diamètre et de 100 nm de long, $\kappa_0 = 20$ et $D = 0.02$. On simplifie donc l'expression de l'énergie libre d'anisotropie de forme :

$$f_{ms} = \frac{\mu_0 M_S^2}{4} \sin^2 \theta_M \quad (4.4)$$

L'évolution de M_S en fonction de la composition de l'alliage cobalt-nickel est représenté figure 4.2. À partir de cette courbe, nous pouvons dire que l'anisotropie de forme augmente quand la teneur en cobalt dans l'alliage augmente, à géométrie fixée.

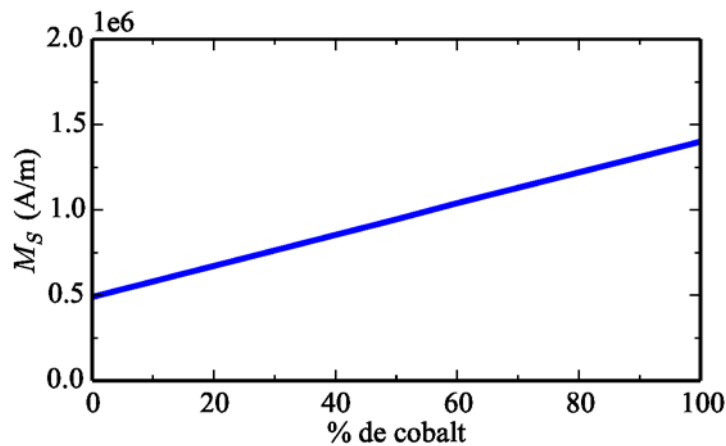


FIGURE 4.2: Évolution l'aimantation à saturation de l'alliage cobalt-nickel en fonction de la teneur en cobalt.

- **l'anisotropie magnéto-cristalline.** Puisque le métal est épitaxié dans la matrice, les directions cristallographiques de tous les fils sont alignés. Cela donne naissance à une anisotropie magnéto-cristalline globale pour le métal. Pour le nickel et les alliages nickel-cobalt à structure cubique, cette anisotropie est cubique, c'est-à-dire qu'elle s'écrit sous la forme :

$$f_{mc} = K_1(s_x^2 s_y^2 + s_x^2 s_z^2 + s_y^2 s_z^2) \quad (4.5)$$

où, en coordonnées polaires, $s_x = \sin \theta_M \cos \varphi_M$, $s_y = \sin \theta_M \sin \varphi_M$ et $s_z = \cos \theta_M$. L'évolution de K_1 pour les alliages de cobalt-nickel en fonction de la

teneur en cobalt et de la température est représentée figure 4.3. Certaines valeurs importantes dans le cadre de cette thèse sont regroupées dans la table 4.1.

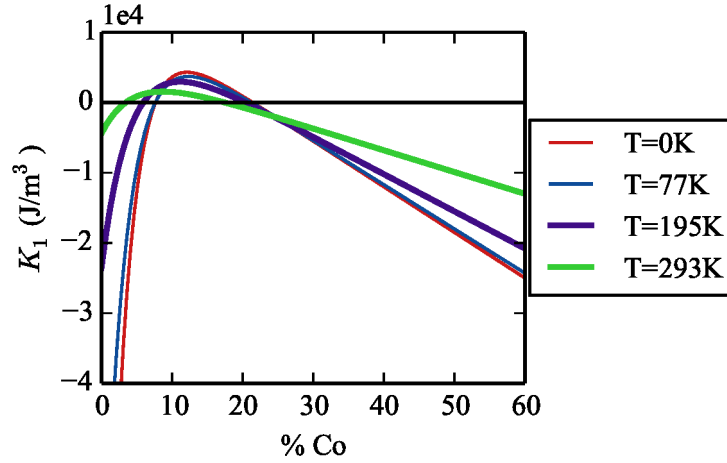


FIGURE 4.3: Évolution de la constante d'anisotropie magnéto-cristalline de l'alliage cobalt-nickel en fonction de la teneur en cobalt de l'alliage à plusieurs températures. Les données sont issues de [161].

% Co	0	20	40	60	80
$T = 0 \text{ K}$	-1.3×10^5	8.9×10^2	-1.2×10^3	-2.5×10^4	-3.8×10^4
$T = 77 \text{ K}$	-7.9×10^4	7.1×10^2	-1.2×10^4	-2.4×10^4	-3.7×10^4
$T = 195 \text{ K}$	-2.4×10^4	1.7×10^2	-1.0×10^5	-2.1×10^4	-3.1×10^4
$T = 293 \text{ K}$	-4.4×10^2	-7×10^2	-6.8×10^3	-1.3×10^4	-1.9×10^4

TABLE 4.1: Constante d'anisotropie magnéto-cristalline de l'alliage cobalt-nickel en fonction de la teneur en cobalt de l'alliage à plusieurs températures. Les valeurs sont en J m^{-3} . Les données sont issues de [161].

Concrètement, cela signifie que lorsque le coefficient K_1 est négatif (comme pour le nickel et pour les alliages contenant plus de 20% de cobalt), les directions [111] du cristal sont des axes faciles d'aimantation et les directions [100] sont des axes difficiles. Si le coefficient K_1 est positif (pour les alliages contenant entre 10 et 20% de cobalt environ), alors la situation est inversée. Les directions [100] du cristal sont des axes faciles d'aimantation et les directions [111] sont des axes difficiles.

— **l'anisotropie magnéto-élastique**, qui, dans notre cas, s'exprime comme

$$f_{me} = 3 \frac{c_{11} - c_{12}}{2} \lambda_{001} (\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{rr}) \sin^2 \theta_M \quad (4.6)$$

où c_{11} et c_{12} sont des constantes élastiques du métal, λ_{001} est le coefficient de magnétostriction du métal pour la direction (001), ε_{zz} est la déformation axiale, ε_{rr} est la déformation radiale. L'évolution de $\frac{c_{11}-c_{12}}{2}$ en fonction de la composition de

l'alliage cobalt-nickel et de la température est représentée figure 4.4. L'évolution de λ_{001} en fonction de la composition de l'alliage cobalt-nickel et de la température est représentée figure 4.5. Dans notre cas, nous avons vu que les fils sont dilatés axialement ($\varepsilon_{zz} > 0$) et relaxé radialement ($\varepsilon_{rr} = 0$). Concrètement, cela signifie que pour des alliages à teneur en cobalt supérieure à 20%, pour lesquels le coefficient de magnétostriction est positif, l'anisotropie magnéto-élastique favorise une aimantation dans l'axe du fil. Pour des alliages à teneur en cobalt inférieure à 20%, de coefficient de magnétostriction négatif, l'anisotropie magnéto-élastique favorise une aimantation dans le plan perpendiculaire à l'axe du fil. Enfin, on prend uniquement en compte la dilatation moyenne pour le calcul de l'anisotropie magnéto-élastique. On néglige l'influence des inhomogénéités décrites au chapitre 3.

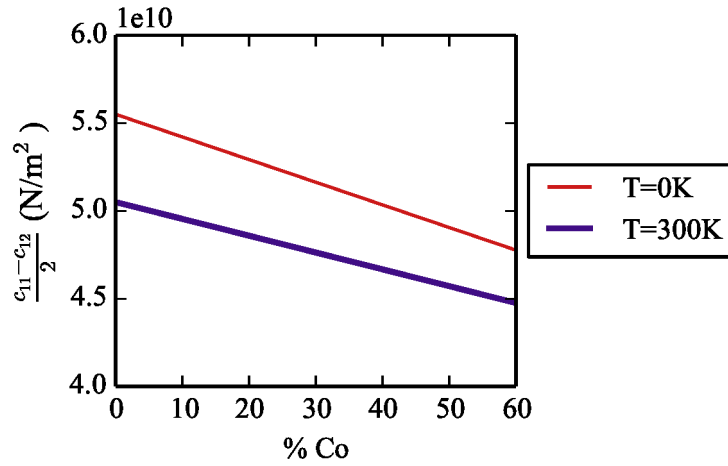


FIGURE 4.4: Évolution de la constante de la grandeur $\frac{c_{11}-c_{12}}{2}$ de l'alliage cobalt-nickel en fonction de la teneur en cobalt de l'alliage à 0 K et 300 K. Les données sont issues de [162].

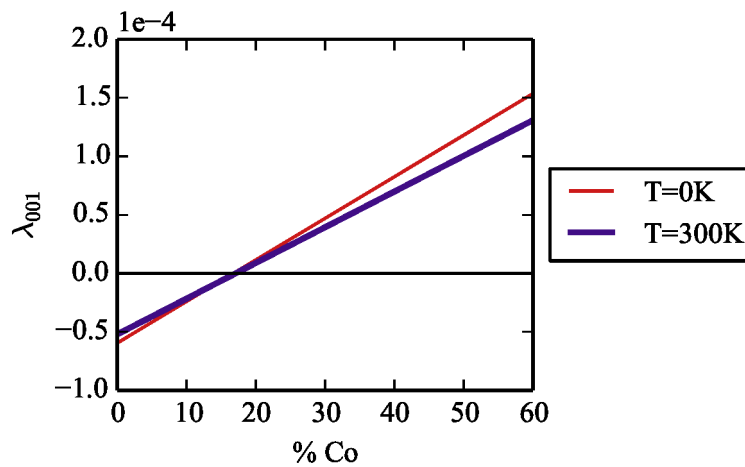


FIGURE 4.5: Évolution de la constante de magnétostriction λ_{001} de l'alliage cobalt-nickel en fonction de la teneur en cobalt de l'alliage à 0 K et 300 K. Les données sont issues de [161].

Énergie d'échange magnétique et renversement

Le terme $A \left(\frac{\partial \theta_M}{\partial z} \right)^2$ représente l'énergie d'échange magnétique du matériau. Pour le nickel, $A = 1 \times 10^{-11} \text{ J m}^{-1}$ et pour le cobalt, $A = 3 \times 10^{-11} \text{ J m}^{-1}$. Cette énergie d'échange joue un rôle important dans les mécanismes de renversement de l'aimantation dans les fils. Montrons qu'un retournement cohérent de l'aimantation des fils, comme celui envisagé dans le modèle de Stoner et Wohlfarth [163], n'est pas favorable énergétiquement. Nous considérons un fil dans lequel il n'y a pas de sources d'anisotropies autres que les interactions dipolaires. Ainsi, l'énergie libre magnétique se réduit à :

$$F = s \int \left(A \left(\frac{\partial \theta_M}{\partial z} \right)^2 - \mu_0 H M_S \cos(\theta_M - \theta_H) + \frac{\mu_0 M_S^2}{4} \sin^2 \theta_M \right) dz \quad (4.7)$$

Dans le cas d'un retournement cohérent, on se ramène au modèle de Stoner-Wohlfarth et le champ de renversement est le champ d'anisotropie. La barrière d'énergie à franchir pour le renversement est $K_a V$, où K_a est la constante d'anisotropie $K_a = \frac{\mu_0 M_S^2}{4}$ et V est le volume du fil. On exprime $V = sL$, où s est la section du fil et L sa longueur. La barrière d'énergie à franchir est donc :

$$E_{coh} = \frac{\mu_0 M_S^2}{4} sL \quad (4.8)$$

Dans le cas d'un retournement incohérent, on considère que le renversement se fait initialement sur un volume V' qui s'étend sur une longueur égale à la longueur d'une paroi de domaine λ_0 . Ainsi, $V' = s\lambda_0$. La barrière d'énergie à franchir pour créer une paroi de domaine et amorcer le renversement est égale à $K_a V'$ auquel s'ajoute l'énergie d'une paroi de domaine. L'énergie d'une paroi de domaine est :

$$s \int A \left(\frac{\partial \theta_M}{\partial z} \right)^2 dz \sim s \frac{\pi^2 A}{\lambda_0} \quad (4.9)$$

Ainsi, la barrière d'énergie totale est :

$$E_{inc} = \frac{\mu_0 M_S^2}{4} s\lambda_0 + s \frac{\pi^2 A}{\lambda_0} \quad (4.10)$$

On cherche la longueur de fil limite L_c tel que $E_{inc} = E_{coh}$. En dessous de cette valeur critique, le retournement cohérent est favorisé, au dessus, le renversement par nucléation et propagation de paroi est favorisé. En ordre de grandeur, pour une paroi de domaine de largeur $\lambda_0 \sim 10 \text{ nm}$ dans un alliage nickel-cobalt, $A \sim 1 \times 10^{-11} \text{ J m}^{-1}$ et $M_S \sim$

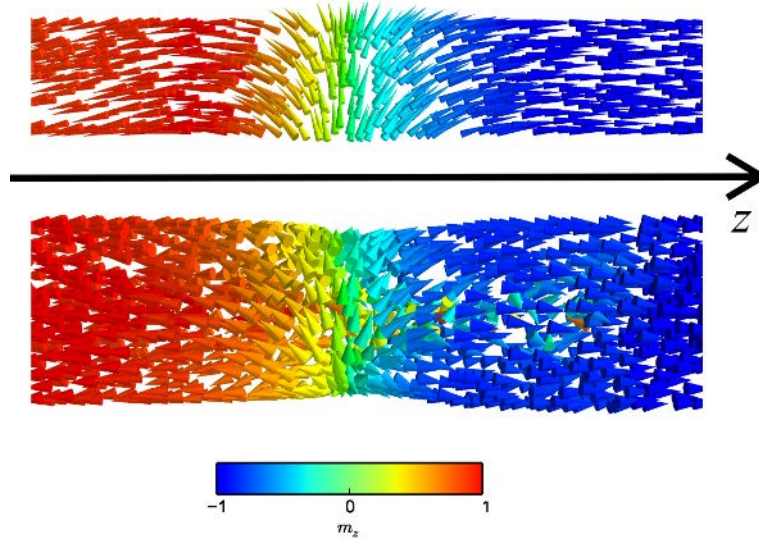


FIGURE 4.6: Deux parois de domaines possibles dans les nanofils. En haut, une paroi transverse, en bas, une paroi vortex. L'axe du fil est parallèle à l'axe (Oz), le code couleur représente la composante selon z de l'aimantation, normalisée. Les données sont issues de simulations réalisées avec le logiciel *Nmag* [169]. Les simulations ont été réalisées sur un nanofil de nickel de 100 nm de long. Le diamètre du fil vaut 4 nm pour la paroi transverse et 20 nm pour la paroi vortex.

$1 \times 10^6 \text{ A m}^{-1}$,

$$E_{inc} = E_{coh} \quad (4.11)$$

$$\frac{\mu_0 M_S^2}{4} s \lambda_0 + s \frac{\pi^2 A}{\lambda_0} = \frac{\mu_0 M_S^2}{4} s L_c \quad (4.12)$$

$$L_c = \lambda_0 + \frac{4\pi^2 A}{\lambda_0 \mu_0 M_S^2} \quad (4.13)$$

$$L_c \sim 1 \times 10^{-8} \text{ m} + 1 \times 10^{-8} \text{ m} \quad (4.14)$$

On trouve donc L_c de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Puisque la longueur d'un fil est supérieure à 10 nm, le renversement se fait par nucléation et propagation d'une paroi de domaine.

Deux types de parois de domaines sont observables dans des cylindres : des parois transverses et des parois vortex avec point de Bloch [164–166]. Une paroi transverse peut être vue comme une rotation cohérente dans la section du nanofil, tandis que la paroi vortex forme un vortex dans la section du nanofil (voir figure 4.6). La paroi transverse est la plus favorable pour des cylindres de diamètre inférieur à un diamètre critique D_c tel que [166–168] :

$$D_c = 7 \sqrt{\frac{2A}{\mu_0 M_S^2}} \quad (4.15)$$

Pour des cylindres d'alliage cobalt-nickel, $D_c \sim 20$ nm. Les parois de domaine transverses sont donc les plus favorables. On en déduit que le renversement se fait par nucléation et propagation de paroi de domaine transverse dans notre cas. En pratique, la nucléation se fait soit à une extrémité du fil, soit au niveau d'un défaut structural.

Enfin, le retournement se faisant de manière incohérente, le champ coercitif d'un fil n'est pas égal à son champ d'anisotropie. Ceci a deux conséquences. Tout d'abord, comparer les valeurs des différents termes d'anisotropie n'est pas forcément suffisant pour déterminer les directions de facile aimantation et la forme exacte des cycles d'hystérésis. Alors, pour avoir une idée plus précise des champs coercitifs, il est pertinent de réaliser des simulations micromagnétiques. En effet, les codes de ce type, par exemple *OOMMF* [170], résolvent les équations de dynamique de l'aimantation en prenant en compte les paramètres magnétiques du système. La dynamique du système est plus fidèlement retranscrite. Dans le cas d'un nanofil, les simulations micromagnétiques calculent effectivement un renversement par propagation de parois de domaine. Ainsi, dans toutes les études qui suivent, la démarche sera la suivante : on compare les valeurs théoriques d'anisotropies pour avoir une idée de l'anisotropie totale du système, on réalise des simulations micromagnétiques pour vérifier ces prédictions, et on confronte à l'expérience. Ensuite, pour connaître effectivement l'anisotropie d'un fil, il faut conduire des expériences de résonance ferromagnétique.

I.3 Assemblée de nanofils

Dans le cadre de cette thèse, nous n'étudions pas un nanofil isolé, mais une assemblée de nanofils. Au sein de cette assemblée, les nanofils interagissent entre eux, par le biais d'interactions dipolaires. Plus précisément, chaque fil génère un champ magnétique dipolaire (le calcul du champ magnétique généré dans son plan médian par un cylindre uniformément magnétisé est présenté en Annexe C). Pour ses voisins, ce champ dipolaire va s'ajouter au champ extérieur. Prenons l'exemple d'une assemblée de fils d'axe (Oz) dans lequel tous les fils sont orientés parallèlement, vers le bas (c'est-à-dire que la projection de leur aimantation sur (Oz) est négative). Pour un fil donné, le champ dipolaire \vec{H}_{dip} qui est généré par ses voisins à son emplacement est positif (la projection de \vec{H}_{dip} sur (Oz) est positive). Ce champ dipolaire s'ajoute au champ extérieur appliqué sur l'assemblée de fil. Ainsi, un champ magnétique plus grand que le champ magnétique extérieur est appliqué sur ce fil, ce qui fait qu'il se retournera pour un champ magnétique appliqué plus faible que le champ de retournement qu'il aurait s'il était isolé.

Ces interactions dipolaires ont été caractérisées par résonance ferromagnétique (abrégé FMR, de l'anglais *Ferromagnetic resonance*) [25]. L'anisotropie magnétostatique de la

structure est modifiée, en apportant une correction liée à la géométrie de l'assemblée [25] :

$$f_{ms} = \frac{\mu_0 M_S^2}{4} (1 - 3P) \sin^2 \theta_M \quad (4.16)$$

où P est la porosité de l'assemblée, définie comme le rapport du volume des nanofils sur le volume totale de la couche mince les contenant. Ainsi, tout se passe comme si les interactions dipolaires diminuaient l'anisotropie de forme des fils. Pour une porosité supérieure à $\frac{1}{3}$, la direction de facile aimantation change et devient le plan perpendiculaire à l'axe des fils. Dans notre cas, la porosité des couches minces est généralement inférieure à 10%, ce qui fait qu'on ne se trouve jamais dans ce cas.

Les interactions dipolaires modifient aussi la forme du cycle d'hystérésis [157]. Pour le montrer, considérons une assemblée de nanofils d'axe (Oz) , de rayon R , de longueur L . La porosité de l'assemblée est P . Les nanofils sont bistables, ce qui signifie que leur aimantation est parallèle à (Oz) et peut prendre deux valeurs : $+M_s$ et $-M_s$. Le champ de retournement d'un nanofil est H_k . Le cycle d'hystérésis d'un nanofil isolé est présenté figure 4.7 (courbe en pointillés). On montre en annexe C que le champ dipolaire moyen généré par cette assemblée de nanofils est de la forme :

$$H_{dip} = -P(f_{\uparrow} - f_{\downarrow})M_s \quad (4.17)$$

où P est la porosité de l'assemblée, f_{\uparrow} la fraction de fils d'aimantation $+M_s$, f_{\downarrow} la fraction de fils d'aimantation $-M_s$ (avec $f_{\uparrow} + f_{\downarrow} = 1$).

Partons du cas où tous les fils sont aimantés $+M_s$ avec un champ extérieur appliqué $\vec{H}_{ext} = H_{ext}\vec{u}_z$, avec H_{ext} positif. Le champ total appliqué à l'assemblée de nanofils est :

$$H_{tot} = H_{ext} + H_{dip} \quad (4.18)$$

avec

$$H_{dip} = -PM_s \quad (4.19)$$

Réduisons le champ extérieur H_{ext} . Lorsque le champ total atteint la valeur $-H_k$, c'est-à-dire que le champ extérieur atteint la valeur $H_{ext,0}$:

$$H_{ext,0} = H_k + PM_s \quad (4.20)$$

le renversement de l'aimantation des fils est activée. Expérimentalement, tous les fils ne se renversent pas en même temps. En effet, des défauts structurels, des effets de bords font que la nucléation de parois de domaines est plus facile dans certains fils. Soit f_{\downarrow}^0 la

fraction de fils à se retourner effectivement. Alors le champ dipolaire moyen devient :

$$H_{dip} = -P(1 - 2f_{\downarrow}^0)M_s \quad (4.21)$$

ce qui fait que le champ total appliqué à l'assemblée est maintenant :

$$H_{tot} = H_{ext,0} - P(1 - 2f_{\downarrow}^0)M_s \quad (4.22)$$

Ce champ total est supérieur à $-H_k$. Il faut diminuer le champ extérieur pour que le champ total soit à nouveau égal à $-H_k$ et induire le renversement d'une nouvelle fraction de fils. Ainsi, les fils ne se renversent pas tous pour un même champ extérieur. De plus, lors du retournement des fils, l'équation

$$H_k = H_{ext} - P(f_{\uparrow} - f_{\downarrow})M_s \quad (4.23)$$

est vérifiée. Or, $M = (f_{\uparrow} - f_{\downarrow})M_s$ représente l'aimantation totale de l'assemblée. Donc, cette équation nous donne la courbe de retournement de la branche haute vers la branche basse du cycle d'hystérésis :

$$M = \frac{1}{P} (H_{ext} - H_k) \quad (4.24)$$

En appliquant le même raisonnement, on peut montrer que la courbe de retournement de la branche basse à la branche haute du cycle d'hystérésis est décrite par l'équation :

$$M = \frac{1}{P} (H_{ext} + H_k) \quad (4.25)$$

Tout d'abord, cela montre que pour une assemblée de nanofils bistables, le renversement de l'aimantation des fils ne se fait pas à un champ donné, mais sur une plage de valeurs de champ magnétique. Cela se traduit par une courbe de renversement affine sur le cycle d'hystérésis. Ensuite, la pente de la courbe de renversement est inversement proportionnelle à P . Cela signifie que si la porosité augmente (augmentation du diamètre des fils ou de leur densité), alors l'inclinaison du segment de droite diminue, et le cycle se penche (voir figure 4.7). Par ailleurs, si on se ramène à un fil unique en prenant une porosité tendant vers 0, on tend bien vers un cycle rectangulaire.

En pratique, on mesure le moment magnétique m total de l'échantillon en fonction de $\mu_0 H$ lorsque l'on établit son cycle d'hystérésis. Si V_{mag} est le volume de matériau magnétique dans l'échantillon, alors on a :

$$m = MV_{mag} \quad (4.26)$$

$$m = \frac{V_{mag}}{\mu_0 P} (\mu_0 H_{ext} + \mu_0 H_k) \quad (4.27)$$

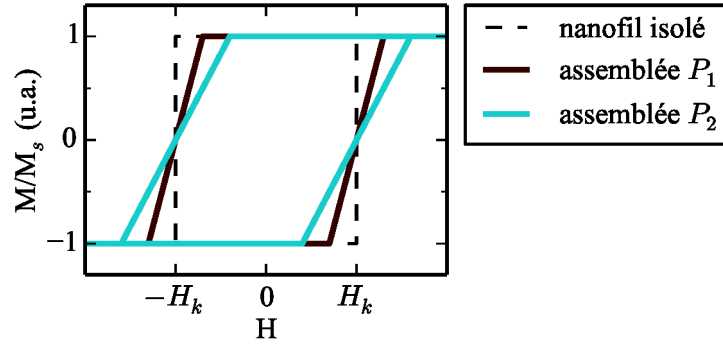


FIGURE 4.7: Modification du cycle d'hystérésis des nanofils lors de la prise en compte des interactions dipolaire. En pointillés fins, le cycle d'hystérésis d'un fil isolé. En rouge, le cycle d'hystérésis d'une assemblée de fils de porosité P_1 , en bleu, le cycle d'hystérésis d'une assemblée de porosité $P_2 > P_1$.

or $V_{mag} = PV_{film}$, par définition de la porosité, où V_{film} est le volume de la couche mince déposée contenant les nanofils. alors :

$$m = \frac{V_{film}P}{\mu_0 P} (\mu_0 H_{ext} + \mu_0 H_k) \quad (4.28)$$

$$m = \frac{V_{film}}{\mu_0} (\mu_0 H_{ext} + \mu_0 H_k) \quad (4.29)$$

Ainsi, lors des mesures expérimentales, la pente des cycles d'hystérésis hors plan est égale à $\frac{V_{film}}{\mu_0}$.

En résumé, nous sommes partis d'un fil dont le cycle d'hystérésis est rectangulaire. En considérant une assemblée de ces fils, nous avons déterminé le champ dipolaire moyen généré par la structure. De là, nous avons montré que le cycle d'hystérésis n'est pas carré, mais est cisailé, la pente de la courbe de renversement étant égale à l'inverse de la porosité.

I.4 Température de blocage

Les discussions précédentes ont été faites sans prendre en compte l'agitation thermique, en considérant que l'on se trouve à 0 K. En pratique, les expériences se font à température finie. De l'énergie est fournie au système sous forme d'agitation thermique. Cette énergie permet de franchir la barrière d'énergie du renversement magnétique à plus bas champ appliqué que ce qui est prévu à température nulle. Le champ coercitif diminue donc lorsqu'on augmente la température. En adaptant la théorie de l'état de transition présentée au chapitre 2, on peut estimer la température à partir de laquelle la probabilité de franchir la barrière d'énergie E_a est de l'ordre de la seconde, temps caractéristique des mesures magnétiques en laboratoire. Ceci a été établi par Néel [171] et Brown [172].

On montre que la dépendance du champ coercitif H_c en fonction de la température est de la forme [17, 173] :

$$H_c(T) = H_{c,0} \left(1 - \left(\frac{25k_B T}{E_a} \right)^{\frac{2}{3}} \right) \quad (4.30)$$

où $H_{c,0}$ est le champ coercitif à température nulle, k_B est la constante de Boltzmann, T est la température, E_a est la barrière d'énergie du renversement magnétique. De plus, pour des systèmes bistables comme les nanofils, l'énergie thermique peut être suffisante pour que le système passe spontanément d'un état à l'autre, sans intervention extérieure. En pratique, on perd la bistabilité. À partir de l'équation 4.30, on montre que la température de transition T_b est telle que :

$$E_a = 25k_B T_b \quad (4.31)$$

Pour des nanostructures magnétiques, on appelle cette température la température de blocage. C'est la température à partir de laquelle les nanostructures passent spontanément d'un état stable à un autre sous l'effet de l'agitation thermique.

I.5 Conclusion

Dans cette partie, nous avons tout d'abord étudié le comportement magnétique d'un nanofil isolé. Le renversement de l'aimantation se fait par nucléation et propagation de paroi transverse dans la gamme de diamètre étudiée. Lorsqu'on considère une assemblée de ces fils, les interactions dipolaires modifient le comportement magnétique de la structure : l'anisotropie magnéto-statique est réduite et le cycle d'hystérésis se trouve "cisailé". Enfin, les nanofils bistables ont une température du blocage au delà de laquelle l'agitation thermique les fait passer spontanément d'un état stable à l'autre.

Dans la suite de ce chapitre, nous étudions tout d'abord des nanofils de nickel, pour lesquels l'anisotropie magnéto-élastique est du même ordre de grandeur que l'anisotropie magnéto-statique. Ensuite, nous étudions une série d'échantillons d'alliage cobalt-nickel pour lesquels la teneur en cobalt varie. Enfin, nous étudions plus en détails une série d'échantillons d'alliage $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$ de diamètre et densité variables.

II Contrôle de l'anisotropie magnétique du système

II.1 Nanofils de nickel

Dans cette partie, nous étudions la compétition d'anisotropies magnétiques dans des échantillons de fils de nickel. Il y a bien lieu de parler de compétition ici, car les constantes

T (K)	M_S (A/m)	K_1 (J/m ³)	λ_{001}	$\frac{c_{11}-c_{12}}{2}$ (N/m ²)
0	4.9×10^5	-1.3×10^5	-5.5×10^{-5}	5.5×10^{10}
300	4.9×10^5	-4.4×10^2	-5.2×10^{-5}	5.0×10^{10}

TABLE 4.2: Valeurs numériques de différents paramètres du nickel : l'aimantation à saturation M_S , la constante d'anisotropie magnétocristalline K_1 , la constante de magnétostriction λ_{001} et la constante élastique $\frac{c_{11}-c_{12}}{2}$. Les valeurs sont données à 0 K et 300 K.

d'anisotropie magnéto-statique, magnéto-élastique et magnéto-cristalline sont du même ordre de grandeur, mais promeuvent des directions de facile aimantation différentes.

L'anisotropie magnéto-cristalline du nickel est cubique, de coefficient K_1 négatif. Elle favorise donc une aimantation dans la direction des axes $[111]$ et l'axe du fil est une direction difficile. L'anisotropie de forme est uniaxiale et donne une direction de facile aimantation dans l'axe des fils. L'anisotropie magnéto-élastique est uniaxiale de constante d'anisotropie négative dans le cas d'une dilatation. Elle donne donc naissance à un plan de facile aimantation et favorise une aimantation perpendiculaire à l'axe des fils. Ainsi, les trois formes d'anisotropies promeuvent des directions de facile aimantation différentes. Évaluons-les numériquement afin de déterminer celle qui domine.

Les valeurs des paramètres du nickel sont rappelées dans le tableau 4.2. La figure 4.8 représente l'évolution des trois constantes d'anisotropies (en valeur absolue) en fonction de la dilatation du nanofil. Nous avons vu au chapitre 3 que la dilatation peut atteindre 1.5% dans des nanofils de nickel en matrice de titanate de strontium et de baryum. C'est

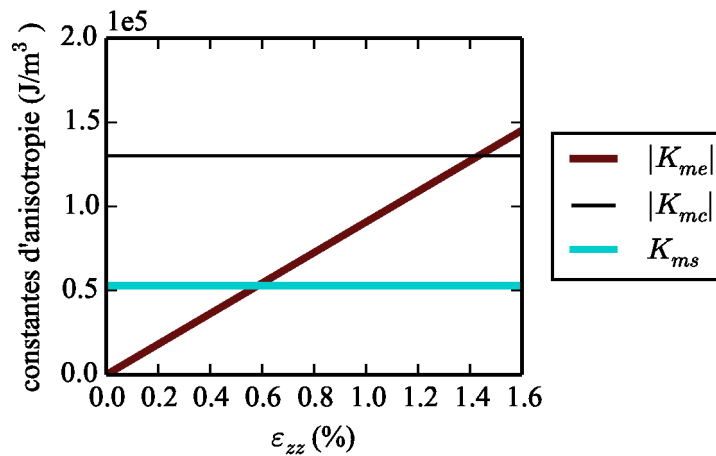


FIGURE 4.8: Évolution des constantes d'anisotropies d'un fil de nickel en fonction de la déformation axiale. K_{me} est la constante d'anisotropie magnéto-élastique, K_{mc} est la constante d'anisotropie magnéto-cristalline, K_{ms} est la constante d'anisotropie magnéto-statique. Les valeurs sont prises à 0 K. La porosité, intervenant dans l'anisotropie magnéto-statique est prise égale à 0.1.

donc notre borne supérieure. Nous remarquons que la constante d'anisotropie magnéto-cristalline a la plus grande valeur des trois. On s'attend donc à ce que les directions faciles pour l'aimantation soient les directions $[111]$. Cependant, l'anisotropie étant cubique, aucune différence n'est faite entre la direction de l'axe des fils et la direction perpendiculaire. De plus, la différence d'énergie entre la direction facile $[111]$ et la direction difficile $[001]$ n'est pas égale à K_{mc} , mais à $0.7 K_{mc}$, ce qui réduit l'importance de l'anisotropie magnéto-cristalline. Tournons-nous vers les anisotropies uniaxiales.

Pour des faibles dilatations, l'anisotropie magnéto-élastique est négligeable. On s'attend donc à ce que la direction de facile aimantation soit plutôt dans l'axe des fils. C'est effectivement ce que l'expérience donne. Un échantillon de fils de nickel dans une matrice de cérine a été refroidi lentement après croissance. À la fin du processus, les fils étaient relaxés (voir chapitre 3). Dans ce cas, l'anisotropie magnéto-élastique n'intervient donc pas. Les cycles d'hystérésis montrent effectivement que la direction hors plan est une direction plus facile que la direction dans le plan (voir figure 4.9, cycle du bas). Les simulations micromagnétiques avec les paramètres magnétiques du nickel présentés dans le tableau 4.2 confirment ce résultat (voir figure 4.10, cycles du bas). Dans les deux cas, mesures expérimentales et simulations, les cycles sont arrondis, même pour l'axe facile. Cela vient du fait que l'anisotropie magnétocristalline est prédominante et favorise une aimantation dans la direction $[111]$. Ainsi, lorsque le champ appliqué n'est pas assez intense pour saturer l'échantillon, son aimantation s'écarte de l'axe des fils, ce qui réduit le moment dans l'axe des fils. Par ailleurs, les cycles des simulations sont plus "carrés" que les cycles expérimentaux. Ceci est dû aux interactions dipolaires, non prises en compte lors des simulations, qui tendent à cisailer le cycle.

Pour des dilatations supérieures à 0.6%, l'anisotropie magnéto-élastique prédomine face à l'anisotropie de forme. Lorsque la dilatation dépasse 1.4%, l'anisotropie magnéto-élastique dépasse l'anisotropie magnéto-cristalline. Or, dans la matrice de titanate de strontium et de baryum, la dilatation des fils peut atteindre 1.5%. On s'attend donc à ce que l'anisotropie magnéto-élastique soit l'anisotropie dominante. Un plan de facile aimantation perpendiculaire à l'axe des fils devrait donc être favorisé, ce qu'on retrouve par simulations micromagnétiques réalisées avec OOMMF (figure 4.10, courbe du haut). Les mesures de cycle d'hystérésis sur l'échantillon $(\text{STO}12|\text{M}2)_{00}$, pour lequel la dilatation des fils est de 1.5%, confirment les prévisions théoriques : le plan perpendiculaire à l'axe des nanofils est un plan de facile aimantation (voir figure 4.9, cycle du haut).

Autrement dit, la dilatation des fils, conséquence des contraintes à l'interface avec la matrice, est assez importante pour promouvoir une direction de l'aimantation perpendiculaire à l'axe des fils, par couplage magnéto-élastique.

Remarquons que le cycle dans le plan des simulations est ouvert, contrairement aux mesures réalisées à 10 K. Cela vient du fait que les simulations sont réalisées à 0 K. Si l'on

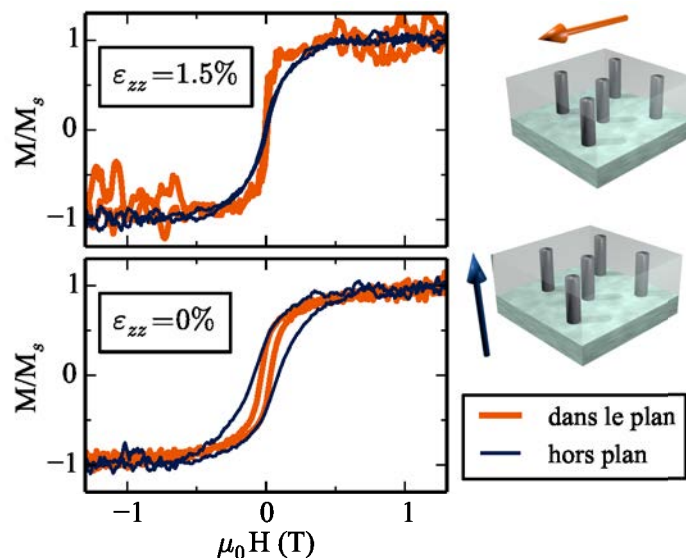


FIGURE 4.9: Cycles d'hystérésis magnétiques de deux échantillons de nanofils de nickel. Cycle du haut : nanofils en matrice de titanate de strontium et de baryum, dilatés de 1.5%. Cycle du bas : nanofils en matrice de cérine, relaxés. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un VSM, à 10 K.

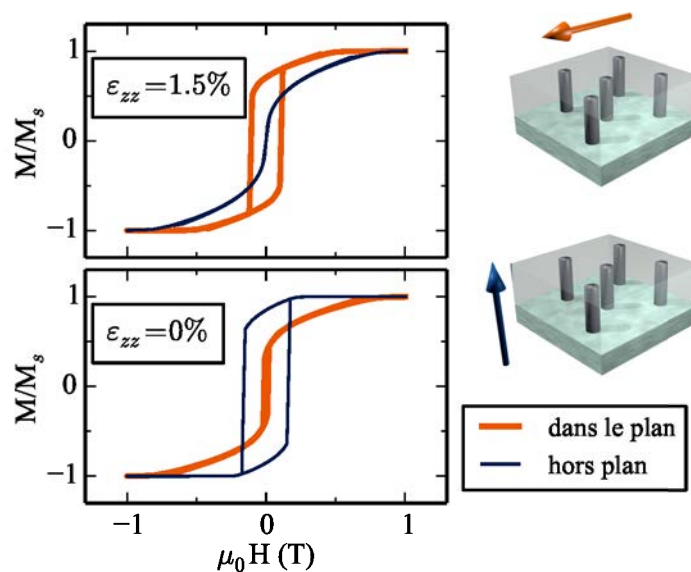


FIGURE 4.10: Cycles d'hystérésis magnétiques d'un nanofil de nickel simulés avec le logiciel OOMMF. La dilatation axiale est indiquée sur chaque cycle. Cycle du haut : nanofils dilatés de 1.5%. Cycle du bas : nanofils relaxés.

mesure les cycles d'hystérésis à des températures inférieures à 10 K, on vérifie bien que le cycle dans le plan s'ouvre. La figure 4.11 montre des mesures à 4 K. Ainsi, le fait que le cycle dans le plan soit quasiment-fermé à 10 K est un effet thermique.

Enfin, la compétition entre anisotropies a été étudiée plus précisément sur l'échantillon (STO6|M1)₀₀, pour lequel la dilatation est de 1%. Les valeurs des différentes anisotropies

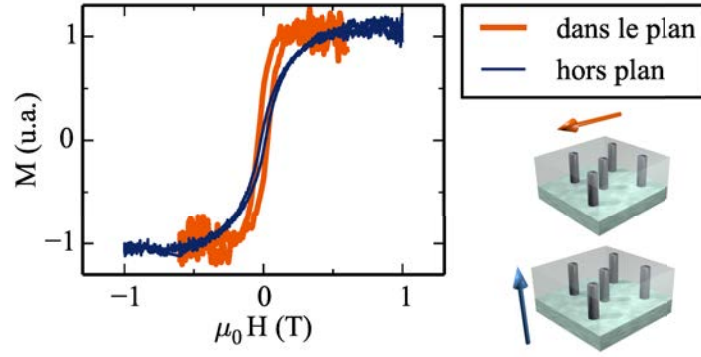


FIGURE 4.11: Cycles d'hystérésis magnétiques d'un échantillon de nanofils de nickel en matrice de titanate de strontium. La dilatation des fils est de 1.5%. Les mesures ont été réalisées avec un VSM, à 4 K. L'échelle en abscisse est la même que celle utilisée figure 4.9, afin de faciliter la comparaison.

suggèrent qu'aucune ne prédomine réellement dans ces conditions. Des mesures magnétiques ont été conduites à basse température et à température ambiante pour le vérifier. La figure 4.12 présente des mesures de cycles d'hystérésis et de résonance ferromagnétique à basse température sur cet échantillon. Les cycles d'hystérésis hors-plan et dans le plan sont superposés. Aucune des deux directions n'est donc privilégiée. Afin de le confirmer, des mesures de résonance ferromagnétique ont été réalisées pour différents angles lors d'un balayage hors-plan : l'angle φ_H est maintenu constant, égal à 0, tandis que l'angle θ_H varie (voir figure 4.1 pour la définition des angles). L'anisotropie hors plan est donc sondée par cette méthode. Nous constatons que le champ de résonance ne varie pas avec l'angle. L'absence d'anisotropie est confirmée à basse température.

La figure 4.13 présente des mesures de cycles d'hystérésis et de résonance ferromagnétique à température ambiante sur le même échantillon. Contrairement à ce qu'il se passe à basse température, la structure présente une faible anisotropie à température ambiante. En effet, les cycles hors-plan et dans le plan ne se superposent pas parfaitement. Les champs de résonance mesurés par résonance ferromagnétique lors d'un balayage hors plan varient selon l'angle. Le système est donc bien anisotrope. Les champs de résonance ont été calculés dans le formalisme de Smit-Beljers. La valeur d'anisotropie uniaxiale qui permet un meilleur ajustement avec les données expérimentales est $K = 3.6 \times 10^4 \text{ J m}^{-3}$. Cela correspond à 70% de la valeur de l'anisotropie magnéto-statique de l'assemblée de fils de nickel. Notre modèle simple d'anisotropies ne permet pas de comprendre ce phénomène. Or, on sait que le $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{TiO}_3$ massif transite vers 200 K d'une phase cubique à haute température à une phase tétragonale à basse température. Il est possible que cette transition ait aussi lieu dans la matrice de l'échantillon $(\text{STO}6|\text{M1})_{00}$. Les contraintes imposées par la matrice sur les fils seraient modifiées au moment du changement de phase, ce qui changerait la déformation des fils. L'anisotropie magnéto-élastique changerait alors, ce qui pourrait redonner de l'anisotropie au système. Cependant, nous n'avons

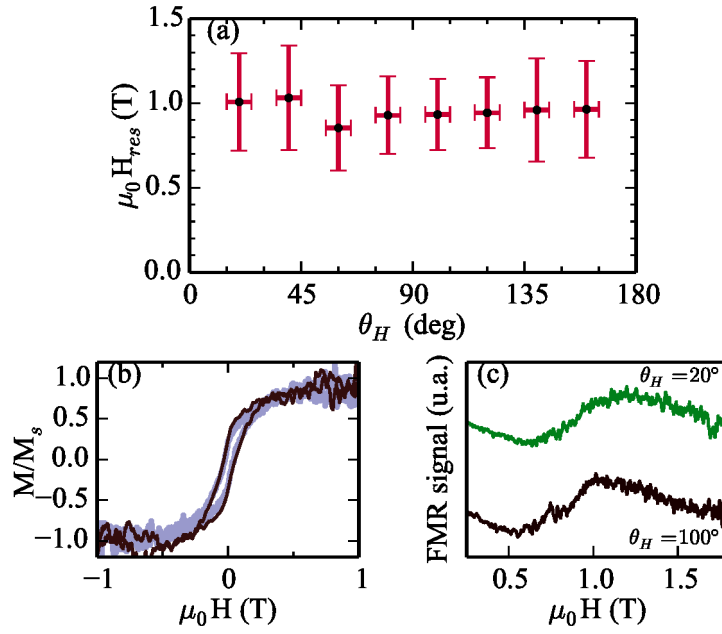


FIGURE 4.12: Mesures magnétiques réalisées sur l'échantillon (STO6|M1)₀₀ à $T = 20$ K. Champs de résonance ferromagnétique en fonction de l'angle polaire θ (voir figure 4.1 pour la définition des angles). (b) Cycles d'hystérésis hors-plan (trait fin noir) et dans le plan (trait bleu clair épais). (c) Deux exemples de courbes de résonance ferromagnétique, pour $\theta_H = 20^\circ$ et $\theta_H = 100^\circ$

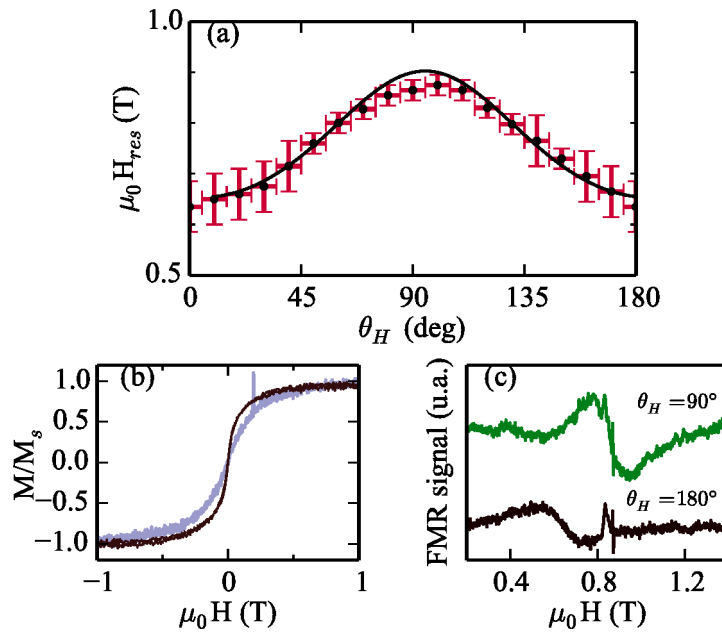


FIGURE 4.13: Mesures magnétiques réalisées sur l'échantillon (STO6|M1)₀₀ à $T = 300$ K. Champs de résonance ferromagnétique en fonction de l'angle polaire θ (voir figure 4.1 pour la définition des angles). (b) Cycles d'hystérésis hors-plan (trait fin noir) et dans le plan (trait bleu clair épais). (c) Deux exemples de courbes de résonance ferromagnétique, pour $\theta_H = 90^\circ$ et $\theta_H = 180^\circ$

pas pu vérifier cette hypothèse au cours de cette thèse. Il faudrait mettre en évidence la transition cubique-tétragonale dans la matrice.

En conclusion, nous avons montré qu'il est possible de changer la direction facile pour l'aimantation des nanofils de nickel en changeant les contraintes imposées par la matrice. Ce résultat est fort, car il ouvre la possibilité de contrôler l'aimantation des fils *via* les contraintes imposées par la matrice.

II.2 Nanofils d'alliages cobalt-nickel

Au cours de cette thèse, une série d'échantillon d'alliage cobalt-nickel à teneur variable a été réalisée. Pour ces six échantillons, les conditions de croissance étaient identiques (température de croissance, énergie du laser et séquence de tirs). Seule la composition de l'alliage métallique a été changée. Les échantillons contiennent donc respectivement des fils de nickel, d'alliages $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}$, $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$, $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}$, $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ et cobalt. Ainsi, dans la nomenclature adaptée dans ce manuscrit, ces échantillons sont désignés par $(\text{STO6}|\text{M1})_0$, $(\text{STO6}|\text{M1})_{20}$, $(\text{STO6}|\text{M1})_{40}$, $(\text{STO6}|\text{M1})_{60}$, $(\text{STO6}|\text{M1})_{80}$ et $(\text{STO6}|\text{M1})_{100}$.

Les cycles d'hystérésis à 10 K pour ces six échantillons sont représentés figure 4.14. L'étude magnétique des nanofils de cobalt en relation avec la structure a été réalisée au cours de la thèse de Francisco Bonilla dans le groupe [71]. Il a été montré que les nanofils de cobalt sont constitués de grains de structure hexagonale dont l'axe est orienté selon une des directions $[111]$ de la matrice. Ces grains sont séparés par des zones de structure cubique face centrée. Le renversement de l'aimantation se fait à partir ces grains. Dans le cadre de cette thèse, nous avons préféré nous concentrer sur le nickel et les alliages nickel-cobalt, pour lesquels une seule structure est possible, la cubique face centrée.

Dans le cas des alliages cobalt-nickel, à partir de 65% de cobalt environ, à température ambiante, l'alliage existe sous deux phases : une à structure cristallographique cubique et une à structure hexagonale [77, 174]. La phase hexagonale est la phase la plus stable. Cependant, la phase cubique existe aussi, elle est métastable, et il est possible d'observer du cobalt de phase cubique [175–177]. La transition d'une phase à l'autre peut être induite thermiquement [178, 179] (en chauffant la phase hexagonale, elle transite vers la phase cubique) ou mécaniquement, par l'application de contraintes [180, 181]. Dans le cas des nanofils, les images TEM nous montrent principalement une phase cubique pour les échantillons d'alliage cobalt-nickel, quelque soit la composition de l'alliage.

La figure 4.15 montre l'évolution du champ coercitif de l'échantillon en fonction de la teneur en cobalt dans l'alliage des fils. Globalement, le champ coercitif augmente avec

Échantillon	(STO6 M1) ₀₀	(STO6 M1) ₂₀	(STO6 M1) ₄₀
diamètre (nm)	—	4.4	3.5
densité ($\times 10^{11}$ NW/cm ²)	—	2.8	3.0
déformation (%)	1.0	0.3	1.3
Échantillon	(STO6 M1) ₆₀	(STO6 M1) ₈₀	(STO6 M1) ₁₀₀
diamètre (nm)	3.5	3.4	3.4
densité ($\times 10^{11}$ NW/cm ²)	3.1	6	2.5
déformation (%)	0.8	0.7	—

TABLE 4.3: Caractéristiques géométriques et dilatation des échantillons de la série de nanofils d'alliage $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$. Les diamètres et la densité de (STO6|M1)₀₀ n'ont pas été mesurés. Il n'y a pas lieu de parler de la déformation axiale pour (STO6|M1)₁₀₀, car les nanofils sont constitués de grains de cobalt hexagonaux orientés dans quatre directions différentes, séparés de zones cubiques.

% de cobalt	anisotropie magneto-statique			anisotropie magneto-cristalline
	M_S (A/m)	P	\mathbf{K}_{ms} (J m ⁻³)	\mathbf{K}_1 (J m ⁻³)
0	4.9×10^5	0.03	0.7×10^5	-1.3×10^5
20	6.7×10^5	0.03	1.3×10^5	-8.9×10^2
40	8.5×10^5	0.03	2.0×10^5	-1.2×10^3
60	10.4×10^5	0.03	3.0×10^5	-2.5×10^4
80	12.2×10^5	0.03	4.2×10^5	-3.8×10^4
% de cobalt	anisotropie magneto-élastique			
	λ_{001}	$\frac{c_{11}-c_{12}}{2}$ (Pa)	ε_{zz}	\mathbf{K}_{me} (J m ⁻³)
0	-59.10^{-6}	5.5×10^{10}	1.0%	-1.0×10^5
20	11.10^{-6}	5.3×10^{10}	0.3%	0.05×10^5
40	82.10^{-6}	5.0×10^{10}	1.3%	1.6×10^5
60	153.10^{-6}	4.7×10^{10}	0.8%	1.7×10^5
80	225.10^{-6}	4.5×10^{10}	0.7%	2.1×10^5

TABLE 4.4: Valeurs des coefficients pour les différentes anisotropies magnétiques pour des fils d'alliage $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$. M_s est l'aimantation du matériau, P la porosité de l'assemblée, K_{ms} la constante d'anisotropie magnéto-statique, K_1 la constante d'anisotropie magnéto-cristalline, λ_{001} la constante de magnéto-striction, $\frac{c_{11}-c_{12}}{2}$ une constante élastique, ε_{zz} la dilatation axiale, K_{me} la constante d'anisotropie magnéto-élastique. Les valeurs de porosité et de dilatation sont des valeurs typiques pour les échantillons étudiés.

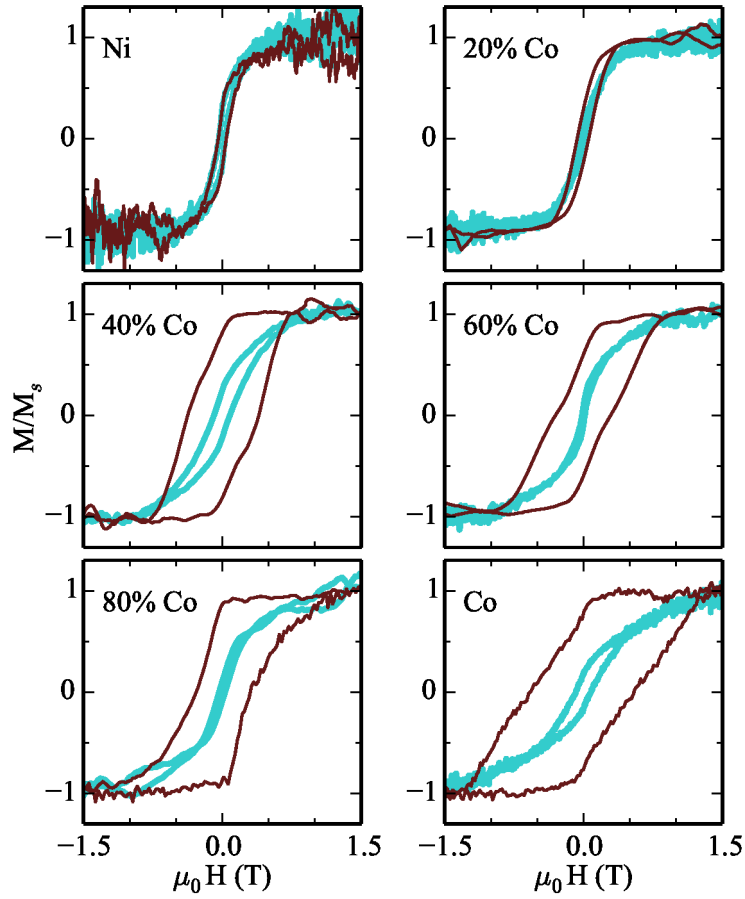


FIGURE 4.14: Cycles d'hystérésis à 10 K des échantillons de la série de fils d'alliage $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$, x variable. Le pourcentage de cobalt pour chaque échantillon est indiqué sur la figure. Mesures réalisées avec un VSM. En trait fin rouge, les mesures hors plan. En trait épais bleu clair, les mesures dans le plan.

le taux de cobalt dans l'alliage. Cependant, la dépendance n'est pas monotone : par exemple, le champ coercitif de $(\text{STO6}|\text{M1})_{40}$ est plus grand que celui de $(\text{STO6}|\text{M1})_{60}$. Les valeurs des constantes d'anisotropie prédisent le contraire. Il est possible que la diminution du champ coercitif vienne de défauts cristallographiques. Les contraintes imposées par la matrice pourraient induire la transition de la structure cubique vers la structure hexagonale localement dans les nanofils, créant des défauts cristallographiques au niveau desquels des parois de domaine pourraient nucléer. Cependant, il n'a pas été possible de trouver des traces de phases hexagonales dans les images TEM en vue plane. Ainsi, s'ils existent, ces domaines hexagonaux sont trop petits pour être observés.

Enfin, le coefficient de magnétostriction de l'alliage $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}$ est faible et la dilatation des fils de l'échantillon $(\text{STO6}|\text{M1})_{20}$ est petite. Pour cet échantillon, l'anisotropie magnéto-élastique n'intervient donc pas. Par ailleurs, la constante d'anisotropie magnéto-statique est $K_{ms} = 1.3 \times 10^5 \text{ J m}^{-3}$ et la constante d'anisotropie magnéto-cristalline est

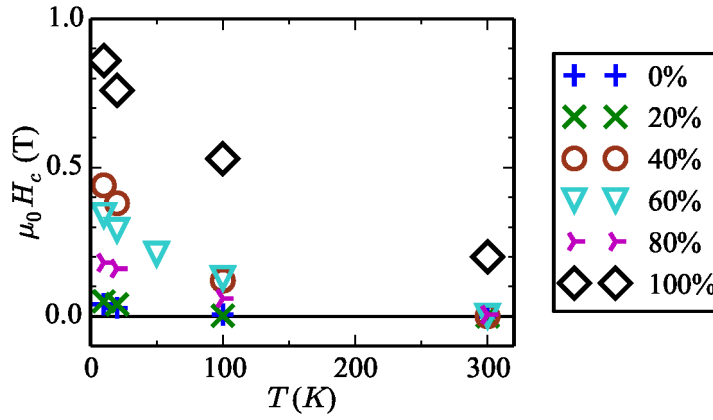


FIGURE 4.15: Évolution du champ coercitif pour les échantillons de la série de fils d'alliage $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$, x variable. La légende indique le pourcentage de cobalt pour chaque échantillon. Mesures réalisées avec un VSM.

$K_{mc} = 7 \times 10^2 \text{ J m}^{-3}$ pour $T = 300 \text{ K}$. Ainsi, le comportement magnétique de cet échantillon est déterminée uniquement par l'anisotropie magnéto-statique. Des mesures de FMR ont été réalisées sur cet échantillon à température ambiante et à basse température ($T = 100 \text{ K}$). À température ambiante, deux balayages ont été réalisés : un en θ_H avec $\varphi_H = 0$ pour sonder l'anisotropie hors plan et un en φ_H avec $\theta_H = \pi/2$ pour sonder l'anisotropie dans le plan. À basse température, seul un balayage hors plan a été réalisé. Enfin, les champ de résonance ont été calculés dans le formalisme de Smit-Beljers [182]. Pour cela, l'anisotropie prise en compte est une anisotropie uniaxiale, de la forme :

$$f_{uni} = K_{tot} \sin^2 \theta_M \quad (4.32)$$

avec K_{ms} la constante d'anisotropie uniaxiale attendue :

$$K_{ms} = 1.3 \times 10^5 \text{ J m}^{-3} \quad (4.33)$$

Aucun ajustement n'a donc été réalisé, les données expérimentales sont confrontées directement aux valeurs calculées à partir de l'anisotropie théorique. Les données expérimentales et les données simulées sont présentées figure 4.16.

Nous constatons tout d'abord que l'anisotropie hors plan ne varie pas avec la température : les données à température ambiante et à basse température se superposent. Ce n'est pas surprenant, car le coefficient d'anisotropies magnéto-statique ne varie pas avec la température et les anisotropies magnéto-élastique et magnéto-cristalline restent négligeables aux deux températures. Ensuite, les simulations avec la valeur attendue d'anisotropie reproduisent les résultats expérimentaux. **Autrement dit, l'anisotropie mesurée sur l'échantillon (STO6|M1)₂₀ est égale à l'anisotropie théoriquement attendue.**

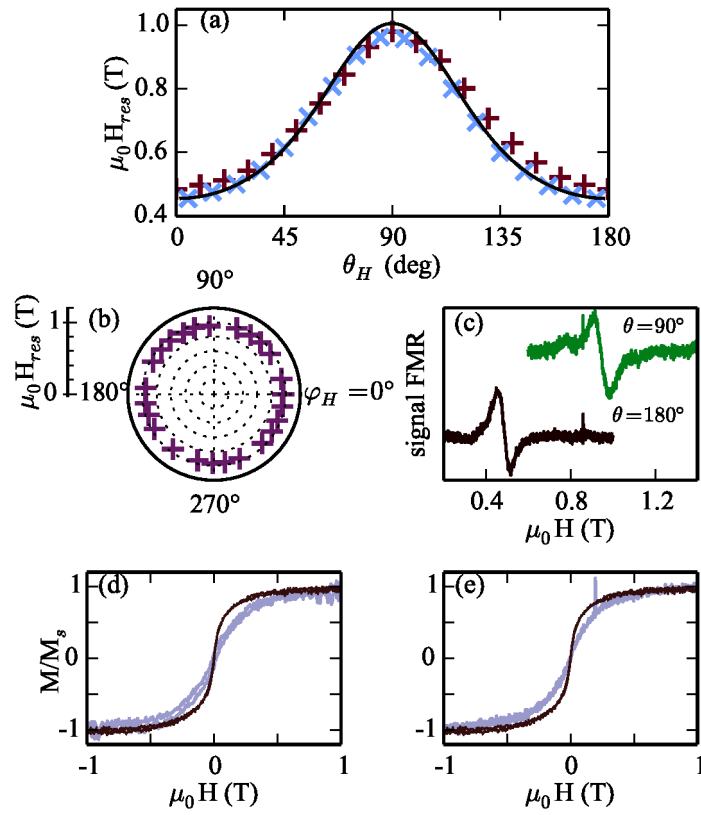


FIGURE 4.16: Mesures magnétiques sur l'échantillon (STO6|M1)₂₀. (a) Mesures de résonance ferromagnétique hors plan. Symboles + rouges : mesures effectuées à température ambiante. Symboles × bleus : mesures à 100 K. Courbe noire : champs de résonance calculés dans le formalisme de Smit-Beljers avec les valeurs d'anisotropie théoriques (ce n'est pas un ajustement). (b) Mesure de résonance ferromagnétique dans le plan, à température ambiante. (c) Deux exemples de courbes de résonance pour le balayage hors plan. (d-e) Cycles d'hystérésis magnétiques mesurés au VSM à 100 K (d) et à température ambiante (e). En trait épais bleu clair, cycles dans le plan. En trait fin noir, cycles hors-plan.

On a donc là une vérification expérimentale de la valeur de la constante d'anisotropie magnéto-statique faisant intervenir la porosité. Enfin, il n'y a pas d'anisotropie dans le plan. Ceci est cohérent avec le fait que seule l'anisotropie magnéto-statique, uniaxiale, intervient dans le comportement magnétique.

II.3 Nanofils d'alliage Co_{0.4}Ni_{0.6}

Au cours de cette thèse, une série d'échantillons de fils d'alliage Co_{0.4}Ni_{0.6} en matrice de (Sr,Ba)TiO₃ a été réalisée. Les conditions de croissance ont été modifiées d'un échantillon à un autre, afin de mieux comprendre les mécanismes de croissance (voir chapitre 2) des nanofils. Cette série peut aussi être étudiée sur le plan magnétique. Les valeurs des anisotropies magnétiques sont présentées tableau 4.5 Dans la série d'échantillons étudiés, la dilatation des fils diminue quand leur diamètre augmente (voir chapitre 3). Pour

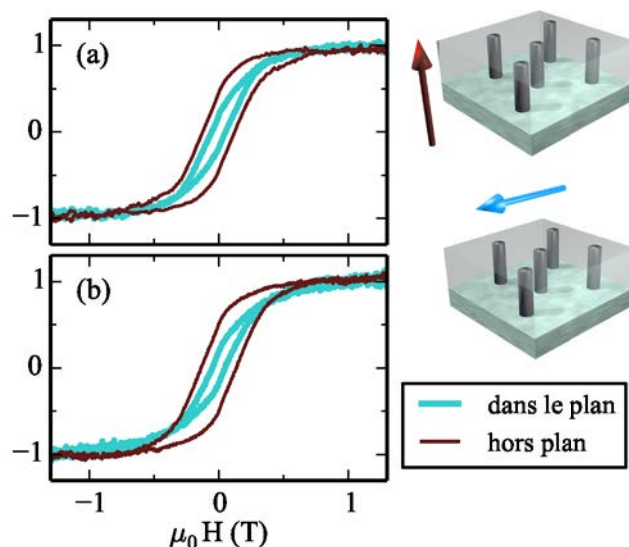


FIGURE 4.17: Cycles d'hystérésis de deux échantillons de fils d'alliage $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$ mesurés avec un VSM à 10 K. (a) $(\text{STO6}|\text{M3})_{40}$, (b) $(\text{STO12}|\text{M5})_{40}$.

des valeurs typiques de déformation, quand elle est mesurable, l'anisotropie magnéto-élastique résultante est de l'ordre de grandeur de l'anisotropie magnéto-statique. Puisque le coefficient magnétostrictif est positif, l'anisotropie magnéto-élastique donne une direction de facile aimantation dans l'axe des fils et s'ajoute à l'anisotropie de forme. Par ailleurs, la constante d'anisotropie magnéto-cristalline est bien plus faible que l'anisotropie magnéto-statique. On s'attend donc à ce que les échantillons présentent uniquement une anisotropie uniaxiale, favorisant une direction d'aimantation dans l'axe des fils.

Paramètres magnétiques et cycles d'hystérésis

Les caractéristiques des échantillons étudiés ici sont rappelés dans le tableau 4.6. Dans un premier temps, nous étudions l'anisotropie des échantillons dont le diamètre est supérieur à 4 nm. Dans un second temps, nous étudions l'influence du diamètre des fils sur la stabilité des états magnétiques.

Les cycles présentés à la figure 4.17 sont les cycles des échantillons $(\text{STO6}|\text{M3})_{40}$ et $(\text{STO12}|\text{M5})_{40}$, dont les fils ont un diamètre moyen supérieur à 4 nm. L'anisotropie globale de ces échantillons est une anisotropie uniaxiale, ce qui fait que les nanofils sont des nanofils bistables. Nous mesurons donc le cycle d'hystérésis d'une assemblée de nanofils bistables, système que nous avons traité à la partie I.3 de ce chapitre. On constate bien que les cycles d'hystérésis expérimentaux présentent le même caractère "cisailé" que les cycles théoriquement prédit (voir figure 4.7). Pour l'échantillon $(\text{STO12}|\text{M5})_{40}$, lorsqu'on trace le moment magnétique m mesuré par VSM en fonction de $\mu_0 H$, la pente de la partie affine des cycles est de $1.3 \times 10^{-7} \text{ A m}^2 \text{ T}^{-1}$. Or, nous avons vu que la pente est égale à

Température	anisotropie magneto-statique			anisotropie magneto-cristalline
	M_S (A/m)	P	\mathbf{K}_{ms} (J m ⁻³)	\mathbf{K}_1 (J/m ³)
$T = 0$ K	8×10^5	0.1	1.4×10^5	-1.2×10^4
$T = 300$ K	8×10^5	0.1	1.4×10^5	-6.8×10^3

Température	anisotropie magneto-élastique			
	λ_{001}	$\frac{c_{11}-c_{12}}{2}$ (Pa)	ε_{zz}	\mathbf{K}_{me} (J m ⁻³)
T=0 K	82.10^{-6}	5.0×10^{10}	1.2%	1.5×10^5
T=300 K	70.10^{-6}	4.7×10^{10}	1.2%	1.2×10^5

TABLE 4.5: Valeurs des coefficients pour les différentes anisotropies magnétiques pour des fils d'alliage Co_{0.4}Ni_{0.6}. M_s est l'aimantation du matériau, P la porosité de l'assemblée, K_{me} la constante d'anisotropie magnéto-statique, K_1 la constante d'anisotropie magnéto-cristalline, λ_{001} la constante de magnéto-striction, $\frac{c_{11}-c_{12}}{2}$ une constante élastique, ε_{zz} la dilatation axiale, K_{me} la constante d'anisotropie magnéto-élastique. Les valeurs de porosité et de dilatation sont des valeurs typiques pour les échantillons étudiés.

Échantillon	(STO6 M1) ₄₀	(STO12 M6) ₄₀	(STO12 M4) ₄₀
diamètre (nm)	3.5	6	4.1
densité ($\times 10^{11}$ NW/cm ²)	3	3.6	2.8
déformation (%)	1.33	1.00	1.28

Échantillon	(STO12 M5) ₄₀	(STO36 M3) ₄₀	(STO6 M3) ₄₀
diamètre (nm)	4.9	1.8	3.4
densité ($\times 10^{11}$ NW/cm ²)	3.7	8	6
déformation (%)	1.21	—	1.15

Échantillon	(STO12 M3) ₄₀
diamètre (nm)	3.6
densité ($\times 10^{11}$ NW/cm ²)	3.9
déformation (%)	1.20

TABLE 4.6: Caractéristiques géométriques et dilatation des échantillons de nanofils d'alliage Co_{0.4}Ni_{0.6} étudiés dans cette partie. Certaines dilatations n'ont pas pu être déterminées, le signal de diffraction des rayons X du métal n'étant pas mesurable.

$\frac{V_{film}}{\mu_0}$, où V_{film} est le volume de la couche mince déposée. Pour (STO12|M5)₄₀,

$$\frac{V_{film}}{\mu_0} = 2.4 \times 10^{-7} \text{ A m}^2 \text{ T}^{-1} \quad (4.34)$$

On retrouve le même ordre de grandeur pour la pente.

Étude de l'anisotropie par résonance ferromagnétique

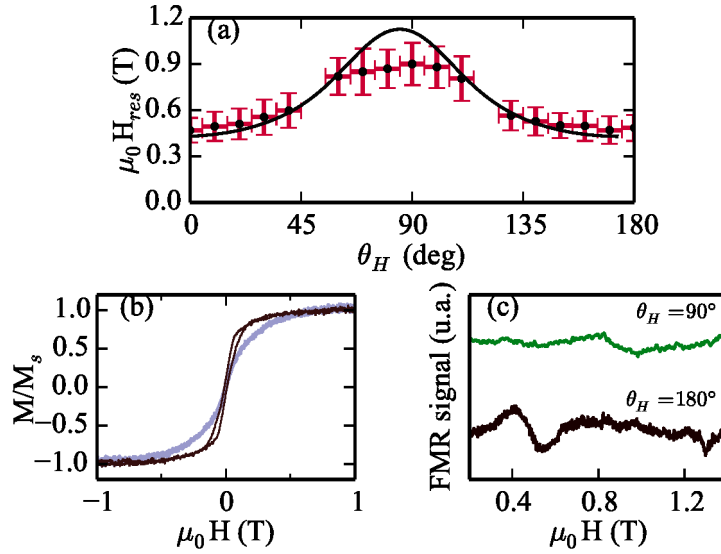


FIGURE 4.18: Mesures magnétiques à température ambiante de l'échantillon (STO12|M5)₄₀. (a) Symboles rouges, champs de résonance ferromagnétique en fonction de l'angle θ_H (voir figure 4.1 pour les conventions d'angle, les mesures sont faites pour $\phi_H = 0$). Courbe noire, champs de résonance calculés dans le formalisme de Smit-Beljers, en utilisant l'anisotropie totale théorique (voir tableau 4.5). (b) Cycles d'hystérésis dans le plan (trait bleu épais) et hors plan (trait fin noir) mesurés au VSM. (c) Courbes de bas à droite : deux exemples de courbes de résonance, pour $\theta_H = 90$ et $\theta_H = 180$.

Afin d'étudier plus en détails l'anisotropie des échantillons de grand diamètre, des mesures de résonance ferromagnétique ont été conduites à température ambiante sur (STO12|M5)₄₀. Les mesures ont été réalisées avec $\varphi_H = 0$ pour différentes valeurs de θ_H (voir figure 4.1 pour les définitions d'angles). On mesure l'anisotropie hors-plan lors de ce balayage en angle. Les résultats expérimentaux sont présentés figures 4.18. Les champs de résonance ont aussi été calculés dans le cadre du formalisme de Smit-Beljers. L'anisotropie prise en compte dans le calcul est une anisotropie uniaxiale, de la forme

$$f_{uni} = K_{tot} \sin^2 \theta_M \quad (4.35)$$

avec :

$$K_{tot} = K_{me} + K_{ms} \quad (4.36)$$

où K_{me} est la constante d'anisotropie magnéto-élastique et K_{ms} est la constante d'anisotropie magnéto-statique (voir tableau 4.5). Pour l'échantillon (STO12|M5)₄₀, la porosité de l'assemblée est de 0.10 et la dilatation des fils est de 1.2%. On trouve $K_{tot} = 2.6 \times 10^5 \text{ J m}^{-3}$. Les valeurs de champ de résonance calculées alors sont représentées par un trait plein sur les courbes de haut des figures 4.18. Nous constatons que les valeurs calculées ne se superposent pas aux données expérimentales. Le champ d'anisotropie expérimental est plus faible que le champ d'anisotropie théorique. La valeur d'anisotropie qui permet de reproduire les données expérimentales est de l'ordre de $1 \times 10^5 \text{ J m}^{-3}$, ce qui est plus de deux fois plus faible que la valeur prédite.

Nous avons vu à la partie précédente que, pour l'échantillon (STO6|M1)₂₀, les données de résonance ferromagnétique sont cohérentes avec la valeur d'anisotropie attendue. Or, ce n'est pas la cas ici. Nous allons voir que la différence entre ces deux résultats pourrait venir de différences structurales entre ces deux échantillons. La figure 4.19 montre à la fois les champs de résonance ferromagnétique et les cartographies de l'espace réciproque

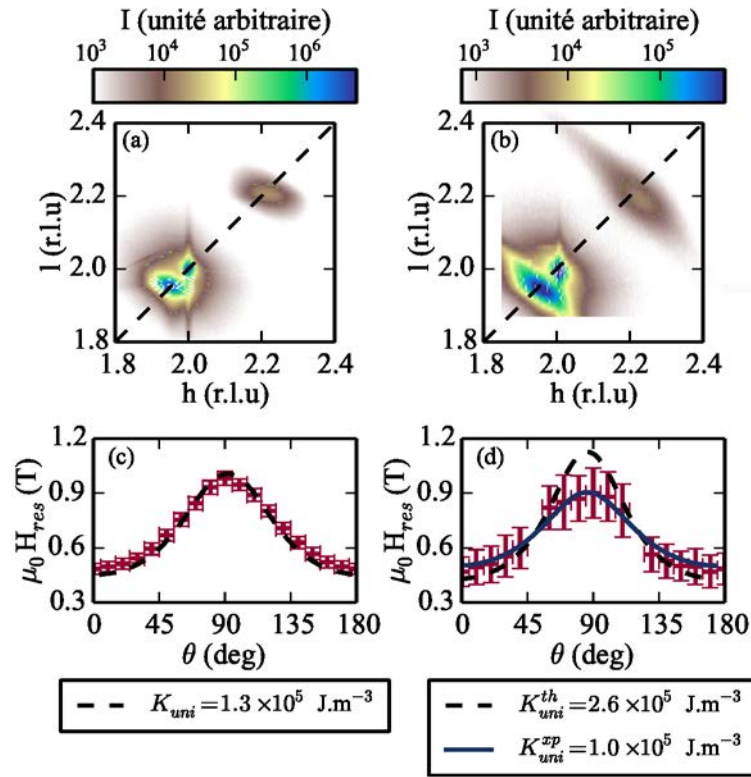


FIGURE 4.19: Comparaison des structures et des propriétés magnétiques de (STO6|M1)₂₀ et (STO12|M5)₄₀. (a-b) Cartographie de l'espace réciproque autour de la tâche 202 du substrat pour (STO6|M1)₂₀ (a) et (STO12|M5)₄₀ (b). (c-d) Mesures de résonance ferromagnétique hors-plan (pour $\phi_H = 0$) de (STO6|M1)₂₀ (c) et (STO12|M5)₄₀ (d). En symboles rouges, les données expérimentales. Courbe en tirets noirs, champs de résonance calculés dans le formalisme de Smit-Beljers, en utilisant les anisotropies théoriques pour chaque échantillon. Sur le graphe (d), la courbe en trait plein noir montre un ajustement des données dans le formalisme de Smit-Beljers. La valeur correspondante d'anisotropie est indiquée en légende.

autour de la tache 202 du substrat pour (STO6|M1)₂₀ et (STO12|M5)₄₀. À partir de ces cartographies, nous avons déduit des caractéristiques structurales des nanofils dans le chapitre 3. Dans les deux cas, le fait que la tache 202 du métal soit inclinée par rapport à l'horizontale traduit un désordre cristallin dans les nanofils. Le fait que la tache de (STO12|M5)₄₀ soit plus inclinée, et même ortho-radiale, suggère que le désordre est plus grand dans cet échantillon. Nous avons alors décrit le désordre par un modèle de nanofils texturés. Ainsi, l'échantillon qui présente le plus de désordre est l'échantillon pour lequel les mesures de résonance ferromagnétique ne sont pas en accord avec les prévisions théoriques. **Nous faisons l'hypothèse que le désordre cristallin des nanofils tend à diminuer l'anisotropie totale de la structure.** Il est nécessaire de prolonger cette étude afin de décrire plus précisément cette corrélation.

Stabilité des états magnétiques

Pour la fin de cette partie, nous étudions les propriétés magnétiques des fils en fonction de leur diamètre. L'évolution du champ coercitif de six de ces échantillons en fonction de la température est présentée figure 4.20. On remarque tout d'abord que, pour ces échantillons, la température de blocage est supérieure à la température ambiante. Par ailleurs, nous avons vu que :

$$H_c(t) = H_{c,0} \left(1 - \left(\frac{25k_B T}{E_a} \right)^{\frac{2}{3}} \right) \quad (4.37)$$

Ainsi, si on trace H_c en fonction de $T^{2/3}$, un ajustement affine nous permet de remonter à la valeur de l'énergie de la barrière du renversement de l'aimantation. Les ajustements affines sont présentés figure 4.20.

Par ailleurs, pour l'échantillon (STO36|M3)₄₀, la température de blocage est inférieure à la température ambiante. On peut déterminer l'énergie de barrière directement depuis la température de blocage mesurée par FC/ZFC (voir figure 4.21 pour un exemple de courbes FC/ZFC), en utilisant l'équation 4.31. Pour l'échantillon (STO36|M3)₄₀, on mesure une température de blocage de 50 K, ce qui donne une barrière d'énergie de 0.11 eV.

Dans le cas d'un nanofil, nous pouvons envisager un modèle simple, dans lequel la barrière d'énergie à franchir pour renverser l'aimantation d'un fil correspond à l'énergie à fournir pour créer une paroi de domaine et un domaine renversé de longueur égal à la longueur de la paroi de domaine. Cette énergie est de :

$$E_a = \frac{\mu_0 M_S^2}{4} s \lambda_0 + s \frac{\pi^2 A}{\lambda_0} \quad (4.38)$$

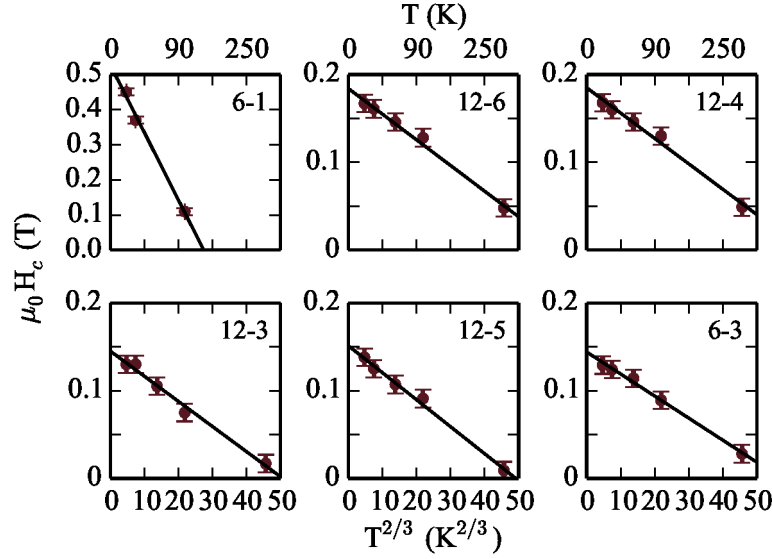


FIGURE 4.20: Évolution du champ coercitif H_c en fonction de la température T à l'exposant $\frac{2}{3}$ pour six échantillons. Les six courbes ont la même échelle en abscisse. Les valeurs de $T^{2/3}$ sont indiquées sur les axes du bas, tandis que les valeurs correspondantes de températures sont indiquées sur les axes du haut. Les symboles rouges correspondent aux mesures expérimentales, les lignes noires correspondent à l'ajustement affine $H_c = aT^{2/3} + b$.

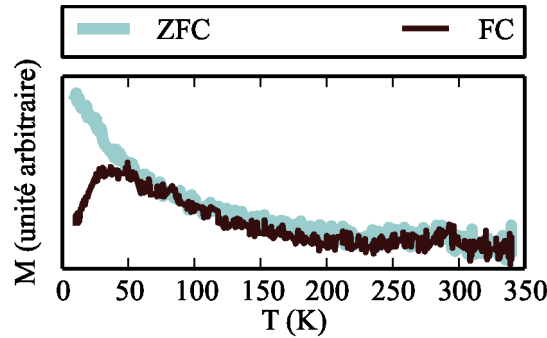


FIGURE 4.21: Courbes FC/ZFC de l'échantillon (STO36|M3)₄₀.

où λ_0 est la largeur d'une paroi magnétique, s est la section du fil, A est le coefficient de couplage magnétique du matériau étudié. Nous constatons que dans ce modèle simple, l'énergie de barrière est proportionnelle à la section du fil.

La figure 4.22 montre l'évolution de la barrière d'énergie en fonction de la section moyenne des fils pour les échantillons étudiés dans cette partie. **Globalement, la barrière d'énergie augmente quand la section des fils augmente, ce qui est attendu théoriquement.** Cependant, il n'est pas possible de conclure sur la proportionnalité. En effet, la dispersion des valeurs est trop grande. Cela pourrait venir du fait que la nucléation de parois de domaine se fait préférentiellement au niveau de défauts de la structure du matériau. Au niveau de ces défauts, la barrière d'énergie à franchir pour la nucléation d'une paroi est plus faible que celle qui est prédite par le modèle simple mis

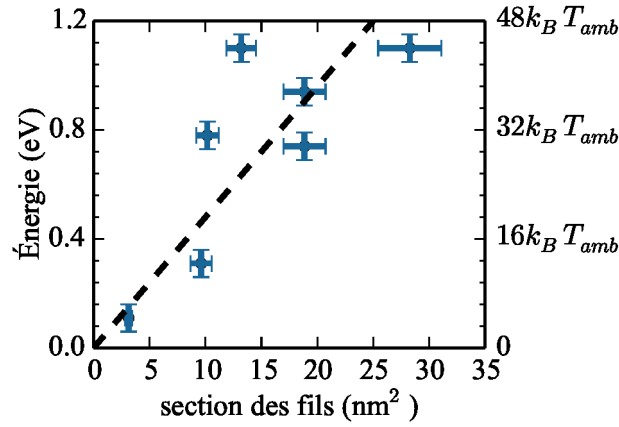


FIGURE 4.22: Barrière d'énergie du renversement magnétique en fonction de la surface moyenne des nanofils pour les huit échantillons de la série à 40% de cobalt. La droite en tirets noirs est l'ajustement linéaire des données.

en œuvre ici. On peut malgré tout réaliser un ajustement linéaire sur les données (voir figure 4.22). À partir de la pente l'ajustement, nous pouvons remonter à la longueur de la paroi de domaine. On trouve $\lambda \sim 20$ nm. Ce résultat est un ordre de grandeur, vu la dispersion des points, mais c'est un ordre de grandeur cohérent avec la valeur attendue de longueur de paroi de domaine dans les alliages nickel-cobalt. Cela confirme la validité du modèle de renversement par nucléation d'une paroi de domaine.

Ainsi, globalement, la barrière d'énergie et la température de blocage de la structure augmentent quand le diamètre des fils augmente. Il est donc intéressant, pour des raisons de stabilité, de former des fils de grand diamètre. Dans le cadre d'applications de type "stockage de données", on cherche aussi à avoir une grande densité de nanofils. On veut donc des nanofils de grand diamètre, très dense. On augmente alors la porosité du système, ce qui augmente les interactions dipolaires entre fils. Or, comme nous l'avons vu, c'est néfaste pour la stabilité des états magnétiques. Il y a donc un compromis à trouver entre grand diamètre de fils et grande densité de fils. D'après l'ajustement linéaire de la barrière d'énergie en fonction de la surface, on peut déterminer le diamètre de fils pour lequel la barrière est égale à $60k_B T_{amb}$. On trouve 6 nm environ. L'étude menée sur les mécanismes de croissance peut nous aider à atteindre cette valeur.

Au cours de cette partie, nous avons tout d'abord montré qu'il est possible de contrôler l'anisotropie des fils de nickel *via* le contrôle de la contrainte imposée par les fils sur la matrice. Selon la déformation des fils, la direction facile de l'anisotropie passe de l'axe des fils au plan perpendiculaire des fils. Ensuite, nous avons étudié une série d'alliage $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$. Nous avons vu que globalement, quand la teneur en cobalt de l'alliage augmente, le champ coercitif de la structure augmente. Des mesures de résonance ferromagnétiques sur l'alliage $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}$ permettent d'étudier l'anisotropie magnéto-statique des

films. Enfin, nous avons étudié une série d'échantillons constitués de fils d'alliage $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{60}$ en matrice de $(\text{Sr},\text{Ba})\text{TiO}_3$. Nous avons tout d'abord analysé plus en détails le champ d'anisotropie de fils bistables par résonance ferromagnétique. Nous avons alors montré que le champ d'anisotropie est plus faible qu'attendu. Nous avons corrélé ce résultat avec la structure et les inhomogénéités de déformation des nanofils. Enfin, nous avons montré que globalement, la température de blocage de la structure augmentait avec le diamètre des fils. Pour des fils de diamètre supérieur à 3 nm environ, la température de blocage est supérieure à la température ambiante, ce qui est important dans le cadre de stockage de données.

III Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré trois résultats importants. Tout d'abord, l'anisotropie de nanofils de nickel peut changer selon la dilatation des fils, et favoriser soit la direction axiale, soit la direction radiale. La contrainte est imposée par la matrice, ce qui laisse entrevoir la possibilité de contrôler l'anisotropie magnétique des fils via les contraintes imposées par la matrice. Ensuite, les mesures de résonance ferromagnétique couplées aux cartographies de l'espace réciproque suggèrent que les inhomogénéités de déformation au sein des fils diminuent leur anisotropie. Il est nécessaire de poursuivre l'étude afin de mieux comprendre les mécanismes qui pourraient corréler ces deux propriétés. Enfin, la barrière d'énergie du renversement magnétique des nanofils est proportionnelle à leur section. Pour des fils d'alliage $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$ de 4 nm, la barrière d'énergie est supérieure à $40k_B T_{amb}$, avec T_{amb} la température ambiante.

5

Bilan de l'étude et perspectives

I Bilan de l'étude

Au cours de cette thèse, nous avons étudié des nanofils ferromagnétiques auto-assemblés en épitaxie verticale dans une matrice d'oxyde. Ces fils ont un diamètre inférieur à 5 nm et sont distants d'environ 20 nm. Nous avons tout d'abord démontré la possibilité d'utiliser une matrice de titanate de strontium et de baryum pour les nanofils de cobalt, de nickel, ou d'alliage nickel-cobalt. Ensuite, nous avons décrit les mécanismes de croissance et la déformation dans les nanofils, en lien avec leurs propriétés magnétiques.

L'élaboration des fils se fait par ablation laser pulsé, de manière séquentielle. Cela signifie que les différents matériaux sont apportés alternativement sur l'échantillon. L'influence de la séquence de croissance sur le diamètre et la densité des fils est étudiée par des simulations de type Monte-Carlo cinétique, dont le code a été écrit au cours de la thèse. Dans le cas de la matrice $(\text{Sr},\text{Ba})\text{TiO}_3$, la densité de fils est contrôlée par le temps de relaxation entre les apports de métal. Le diamètre des fils est ajusté par le nombre de tirs sur la cible de la matrice. Le caractère séquentiel permet donc de contrôler indépendamment le diamètre et la densité des fils. Dans le cas de la matrice de cériine, un changement du nombre de tirs sur la cible de la matrice se traduit par des modifications de la densité et du diamètre des fils. Le modèle développé au cours de cette thèse ne

permet pas d'expliquer ces dépendances. Dans ce cas, on ne peut donc pas contrôler indépendamment le diamètre et la densité. En analysant magnétiquement les échantillons élaborés pour l'étude des mécanismes de croissance, nous avons montré que la barrière d'énergie du renversement magnétique augmente avec la section pour des fils d'alliage $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$. Pour des fils de 4 nm de diamètre, elle est de l'ordre de 1 eV, soit $40k_B T_{amb}$, où $T_{amb} = 300$ K. Même si on est loin d'applications éventuelles, on démontre qu'il est possible d'avoir des états magnétiques stables à température ambiante dans les nanofils.

Les fils sont dilatés axialement. La dilatation est de l'ordre de 1% et peut atteindre 1.5%. L'adaptation du modèle de Frenkel-Kontorova pour modéliser l'interface verticale permet de montrer que l'état dilaté est un état sélectionné pendant la croissance, par minimisations successives d'énergie. Ce modèle permet aussi de retrouver des résultats expérimentaux, à savoir le fait que la dilatation diminue lorsque le diamètre des fils augmente et le fait que l'état déformé est un état métastable pour le système. Par couplage magnéto-élastique, cette dilatation modifie les propriétés magnétiques du système. En particulier, dans le cas de fils de nickel, l'anisotropie magnéto-élastique et l'anisotropie de forme s'opposent et sont du même ordre de grandeur. Pour des fils dont la dilatation est de 1.5%, l'anisotropie magnéto-élastique domine et le plan de facile aimantation est le plan perpendiculaire à l'axe des fils. Pour des fils relaxés, l'anisotropie de forme domine et la direction de facile aimantation est l'axe des fils. Il est donc possible, en choisissant le diamètre des fils *via* les conditions de croissance par exemple, de contrôler les propriétés magnétiques des fils.

Enfin, la déformation au sein des fils est inhomogène. Selon les échantillons, les inhomogénéités peuvent être décrites par deux modèles : un modèle de nanofils texturés et un modèle de gradient de déformation dans les nanofils. Dans le premier modèle, les nanofils sont constitués de plusieurs domaines cristallins désorientés les uns par rapport aux autres d'un angle de l'ordre du degré. Dans le second modèle, le champ de déformation au sein d'un domaine est lui-même inhomogène. La fluctuation de dilatation hors plan est de l'ordre 0.5%, soit l'ordre de grandeur de la déformation et la fluctuation en rotation est de l'ordre de 0.2° . Les deux modèles sont nécessaires pour décrire totalement les nanofils, le poids de l'un par rapport à l'autre restant à évaluer. Magnétiquement, un plus grand désordre cristallin semble se traduire par une diminution de l'anisotropie magnétique du système. Cependant, des études sont nécessaires pour confirmer ce dernier point.

II Perspectives

II.1 Structuration axiale

Des dispositifs d'enregistrement et de traitement de données fonctionnant avec des parois de domaine, de type *racetrack memory* par exemple, ont été suggérés [28, 29, 183]. Les nanofils ferromagnétiques peuvent servir de support pour ces dispositifs et les structurer offrirait un plus grand contrôle sur la propagation des parois. Au cours de cette thèse, quelques tentatives de structuration axiale des fils ont été conduits.

Tout d'abord, nous avons voulu réaliser des fils constitués de segments de cobalt et de segments de nickel alternés. L'intérêt d'une telle structure serait de pouvoir piéger des parois de domaines magnétiques aux interfaces [184–186]. Une démonstration d'un tel dispositif, fonctionnant sur le piégeage de parois aux interfaces, a été faite avec des superpositions de couches minces [183]. Dans notre cas, cela permettrait d'enregistrer plusieurs bits d'informations dans un seul fil. Pour commencer, nous avons tenté d'élaborer des fils constitués d'un segment de nickel et d'un segment de cobalt. Les mesures TEM ont montré que le cobalt et le nickel avaient interdiffusé. La longueur d'interdiffusion est d'environ 10 nm. On n'obtient pas d'interface nette. Cependant, avoir un gradient de concentration peut être intéressant [187, 188]. Par exemple, cela ouvre la possibilité d'avoir une partie de fil magnétiquement dure, résistante aux fluctuations thermiques, et une partie plus douce à partir de laquelle on pourrait faire propager une paroi de domaine. La paroi ne serait pas bloquée à l'interface, mais s'adapterait progressivement le long du gradient. La partie dure servirait donc de domaine d'enregistrement des données, la partie douce de domaine de nucléation de paroi. Il est donc nécessaire de poursuivre l'étude magnétique de ces fils à gradient de concentration.

On peut envisager de piéger les parois de domaine dans des constriction des fils plutôt qu'à des interfaces [189–191]. En exploitant les résultats sur les mécanismes de croissance, on va pouvoir écrire des séquences pour lesquelles le diamètre des fils change en cours de croissance. Par exemple, dans la matrice $(\text{Sr,Ba})\text{TiO}_3$, augmenter le nombre de tirs sur la cible de la matrice à nombre de tirs sur la cible des nanofils constant se traduit par une diminution du diamètre. Une constriction peut donc être réalisée en augmentant sur quelques couches le nombre de tirs de dépôt de la matrice.

Enfin, un essai de formation de barrière magnétorésistance tunnel a été conduit. L'idée est d'interrompre la croissance des fils, de déposer quelques couches entières de matrice, puis de reprendre la croissance des fils à la verticale des segments interrompus. On suppose que les nanofils enfouis induisent des déformations dans la barrière et que ces déformations servent de site de nucléation pour les deuxièmes segments de nanofils. Nous avons tenté

de réaliser une barrière de 2 nm entre deux segments de cobalt en matrice de $(\text{Sr},\text{Ba})\text{TiO}_3$. Les nanofils étaient bien interrompus, mais la croissance n'a pas repris à la verticale des premiers segments. Il faut donc réduire la largeur de barrière pour espérer former une barrière au milieu du fil. Un des problèmes qui peut se poser pour de faibles épaisseurs de matrice déposées en barrière est qu'elle ne recouvrirait pas les fils.

II.2 Nouveaux matériaux

Au cours de la thèse de Francisco Bonilla [192] et de cette thèse, nous avons étudié des nanofils faits de cobalt, de nickel et de leurs alliages. Le cobalt a une aimantation élevée, ce qui donne une forte anisotropie de forme. Cependant, l'axe hexagonal du cobalt n'est pas dans l'axe de fils. Ainsi, l'anisotropie de forme et l'anisotropie magnéto-cristalline ne s'ajoutent pas. On perd en partie l'intérêt que représente l'aimantation élevée du cobalt. Dans le cas du nickel et des alliages cobalt-nickel à structure cubique, la direction [001] est bien parallèle à l'axe des fils. De plus, les fils sont dilatés et une anisotropie magnéto-élastique apparaît. Nous avons vu que cela donne un plus grand contrôle sur les propriétés magnétiques. Cependant, l'aimantation des alliages cubiques est plus faible que celle du cobalt, et l'anisotropie de forme, proportionnelle à l'aimantation au carré, est aussi réduite par rapport au cobalt. Nous pouvons maintenant envisager d'utiliser d'autres matériaux qui pourraient combiner une aimantation élevée et une structure cubique. Comme premier essai, un échantillon de nanofils de fer en matrice de titanate de strontium et baryum a été fabriqué. Les images TEM montrent que la ségrégation de phase a bien lieu et que le fer forme des fils dans la matrice. D'après les mesures d'absorption au seuil K , le fer est partiellement oxydé, contrairement au nickel et au cobalt. Néanmoins, cela ouvre la possibilité de réaliser des alliages de fer, nickel et cobalt. Par exemple, les alliages fer-cobalt ont une aimantation à saturation élevée, comme le cobalt, tout en adoptant une structure cubique, dont l'orientation est plus facile à contrôler que celle de la structure hexagonale du cobalt.

On peut aussi envisager d'autres matériaux pour la matrice. Lors de l'étude des propriétés magnétiques des fils de nickel, nous avons constaté que leur anisotropie changeait avec la température. Nous avons suggéré que les changements pourraient être une conséquence d'une transition de phase structurale pour la matrice. Travailler avec une matrice de titanate de baryum directement permettrait d'étudier plus précisément ces transitions de phases. En effet, il n'est pas sûr qu'elles existent effectivement dans notre système, puisque la matrice est déficiente en oxygène. Si elles sont confirmées et si elles sont bien à l'origine du changement d'anisotropie des fils, alors on obtiendrait des objets dont

l'anisotropie magnétique change en fonction de la température. La présence des changements de phase pourrait être confirmée en conduisant des expériences de diffraction à différentes températures.



Techniques expérimentales

I Ablation laser pulsé

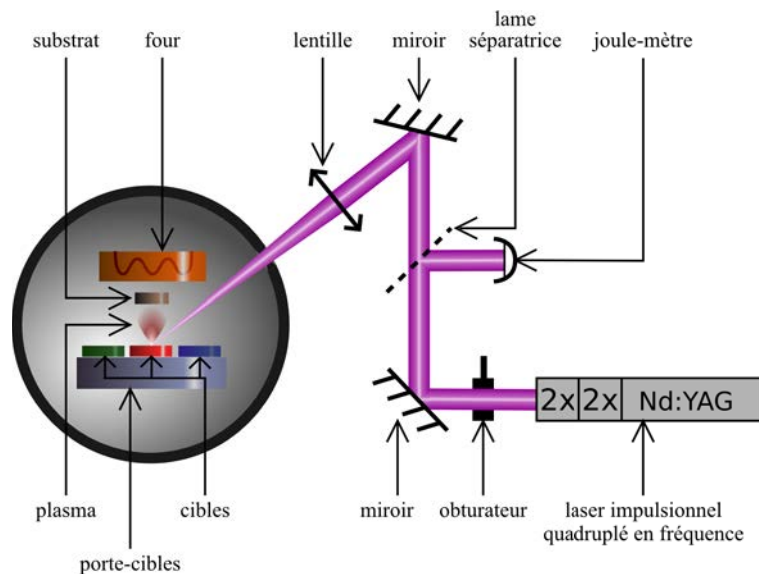


FIGURE A.1: Schéma du bâti de croissance.

Lors d'une croissance par ablation laser, une impulsion laser UV est focalisée sur une cible. L'impulsion est assez intense pour que le matériau constituant la cible se transforme en plasma. Le plasma s'étend alors vers le substrat, positionné en face de la cible, pour

s'y déposer. Lors de nos croissances, le laser utilisé est un laser Nd :YAG quadruplé en fréquence pour atteindre une longueur d'onde de 266 nm. Les impulsions durent 10 ns et ont une fréquence de 10 Hz. Le faisceau laser est focalisé sur la cible par une lentille en silice de focale 1 m. La fluence du laser au niveau de la cible est de l'ordre de 2 à 3 J cm⁻². Il est difficile de la connaître plus précisément, car le joule-mètre mesure l'énergie totale d'une impulsion et on ne connaît pas la section exacte du faisceau laser au niveau de la cible.

Trois cibles ont été utilisées pour élaborer les échantillons au cours de cette thèse : une cible d'oxyde de nickel, une cible d'oxyde de cobalt et une cible de titanate de strontium et de barium, de stœchiométrie (Sr_{0.5}Ba_{0.5})TiO₃. Lors de la croissance de la couche mince contenant les fils, la pression dans le bâti de croissance est inférieure à 1 × 10⁻⁵ mbar. Le plasma de matériau ablaté s'étend librement de la cible vers le substrat et les particules le constituant se propagent selon une trajectoire parabolique. La distance entre le substrat et les cibles est de 5 cm. Le substrat est chauffé par rayonnement thermique lors de la croissance. Un four, c'est-à-dire un bloc métallique parcouru par une résistance chauffante, est placé derrière le substrat, à 2 cm environ. Injecter un courant dans la résistance permet de chauffer le four qui, par rayonnement, chauffe le substrat. Le thermocouple est placé dans le four, ce qui fait qu'il est difficile de connaître précisément la température du substrat. D'une part, des essais de mesures de températures du substrat en y collant un thermocouple et d'autre part, la couleur du substrat lors du chauffage suggèrent que sa température est 200 à 250 °C plus faible que celle du four. Puisque le four est chauffé à 850 °C, on en déduit une température de croissance de 600 à 650 °C environ. Au cours de cette thèse, des substrats de titanate de strontium orientés [001] ont été utilisés.

II Diffraction des rayons X

Le diffractomètre Rigaku SmartLab utilisé au laboratoire fonctionne avec une anode tournante au cuivre. Un monochromateur à deux réflexions en Ge(220) permet de sélectionner la longueur d'onde correspondant à la transition $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Les 5 cercles désignent les trois angles d'Euler pour la platine de l'échantillon (ω, φ, χ) et les deux angles 2θ et $2\theta_\chi$ pour le détecteur. En ce qui nous concerne ici, les balayages les plus utilisés impliquent l'angle d'incidence ω entre le faisceau et la surface de l'échantillon. Pour étudier les plans réflecteurs horizontaux parallèles à la surface de l'échantillon, l'angle d'incidence ω est synchronisé avec l'angle du détecteur 2θ et égal à la moitié de ce dernier. Le balayage s'appelle alors $\theta/2\theta$. Pour sonder des plans inclinés d'un angle α par rapport à la surface, on effectue un scan $\omega/2\theta$, c'est-à-dire ω toujours synchrone avec 2θ mais avec un décalage de α . Dans ce cas, l'angle d'incidence

du faisceau est égal à $\theta - \alpha$ et l'angle d'émergence $\theta + \alpha$. Ainsi, les plans trop inclinés ($|\alpha| > \theta_B$) ne sont pas accessibles, car l'un des faisceaux incident ou diffracté est absorbé par l'échantillon. Par rapport à un diffractomètre classique à 4 cercles, l'ajout de l'angle $2\theta_\chi$ permet au détecteur de sortir du plan d'incidence défini par le faisceau incident et la normale au film. Ainsi, à incidence et émergence rasantes, un balayage $\varphi/2\theta_\chi$ permet de sonder les plans verticaux dans le film, de façon équivalente au balayage $\theta/2\theta$ pour hors plan.

Outre la limitation pour les plans trop inclinés, les principales limitations d'un diffractomètre au laboratoire sont liées à une mauvaise monochromatisation de la lumière et à la divergence du faisceau que l'on peut plus ou moins réduire avec des collimateurs. Pour les balayages hors plan et à forts angles, on peut atteindre la résolution ultime de $\frac{\Delta d}{d} \sim 10^{-4}$ sur les distances réticulaires d . Cette résolution est liée à la largeur spectrale intrinsèque de la raie du cuivre $K_{\alpha 1}$ ($\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \sim 10^{-4}$). Par contre, pour les balayages dans le plan, la résolution est d'un ordre de grandeur de moins pour atteindre $\frac{\Delta d}{d} \sim 10^{-3}$. Une autre limitation vient de la grande valeur de longueur d'onde, donc une sphère d'Ewald réduite, ce qui donne accès à une faible portion de l'espace réciproque. Par exemple pour le nickel qui a une structure compacte, donc un réseau réciproque espacé, seules trois taches sont accessibles hors plan : 002, 004 et 113.

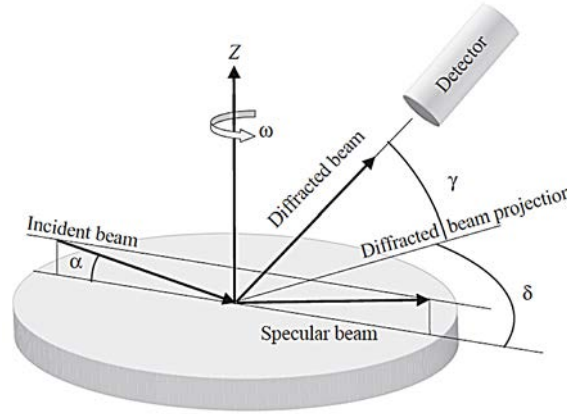


FIGURE A.2: Diffraction en géométrie *Z-axis* utilisée sur la ligne SixS à Soleil. L'incidence est maintenue rasante $\alpha < 1^\circ$. On tourne l'échantillon autour de la normale (angle ω) pour mettre un plan incliné ou vertical à la position de Bragg. Le détecteur a deux degrés de liberté (angles δ et γ) pour aller chercher le faisceau diffracté. Figure tirée de [193].

L'utilisation du rayonnement synchrotron permet de dépasser les limitations mentionnées ci-dessus et offre de nombreux avantages, en termes de résolution, de sensibilité et de possibilités. Pour adapter la diffraction aux études de surfaces et de films minces, il est judicieux de limiter la pénétration des rayons X dans le matériau sous incidence rasante, proche de l'angle critique de la réflexion totale. Sur la ligne SixS, la géométrie *Z-axis* utilisée permet de maintenir l'incidence toujours rasante (angle α de la Figure A.2),

tandis que l'échantillon tourne autour de sa normale (angle ω) et que le détecteur a deux degrés de libertés (angles δ et γ) pour parcourir la demi-sphère au-dessus de l'échantillon et aller chercher un faisceau diffracté sortant suivant n'importe quelle direction [193]. La géométrie Z-axis est faite pour les plans verticaux et inclinés et donne accès à une grande portion de l'espace réciproque dans le plan et hors plan. En outre, on peut quitter la géométrie Z-axis et adopter la géométrie d'Euler pour sonder le reste de l'espace réciproque hors plan comme au laboratoire.

Pour la ligne SixS, la gamme d'énergie disponible va de 5 à 22 keV. Pour nos mesures, nous avons utilisé une énergie vers 15.8 keV (0,8 Å), environ le double de l'énergie de $K_{\alpha 1}$. Autrement dit, la sphère d'Ewald est deux fois plus grande et la portion de l'espace réciproque accessible huit fois plus grande qu'au laboratoire. Un autre apport important du rayonnement synchrotron concerne la grande résolution instrumentale, grâce à la faible divergence du faisceau ($< 120 \mu\text{rad}$ à 15.8 keV). Le faisceau arrivant sur l'échantillon a par conséquent de grandes longueurs de cohérence intrinsèques, supérieures à 800 nm. Par rapport aux nanofils de diamètre de quelques nanomètres et de hauteur d'environ cent nanomètres, nous pouvons ainsi négliger l'effet instrumental.

III Microscopie électronique en transmission

Présentation

La microscopie électronique en transmission (abrégé TEM, de l'anglais *transmission electron microscopy*) est une technique utilisée pour des caractérisations locales, à l'échelle du nanomètre, que ce soit au niveau structural, morphologique ou chimique. Sur le principe, un microscope électronique en transmission est identique à un microscope optique, au sens où, dans les deux cas, une image grossie d'un échantillon est obtenue à l'aide d'un système de lentilles qui focalisent une onde. Dans le cas du microscope électronique en transmission, l'onde est une onde électronique et les lentilles sont des lentilles magnétiques. Le fait d'utiliser des électrons permet d'atteindre des résolutions inférieures au nanomètre. En effet, des électrons accélérés par un potentiel de 200 kV ont une longueur d'onde de 0.025 nm. En pratique, la résolution sera de l'ordre de l'Angström, en raison des aberrations des lentilles. C'est suffisant pour obtenir une image à l'échelle atomique des échantillons.

La figure A.3 montre un schéma d'un TEM usuel. Le fonctionnement plus précis de l'instrument est mis en évidence : des électrons sont émis par un canon à électrons, pour être focalisés sur l'échantillon par un système de lentilles magnétiques. Le flux de particules interagit avec la matière. L'image obtenue est ensuite agrandie, par un

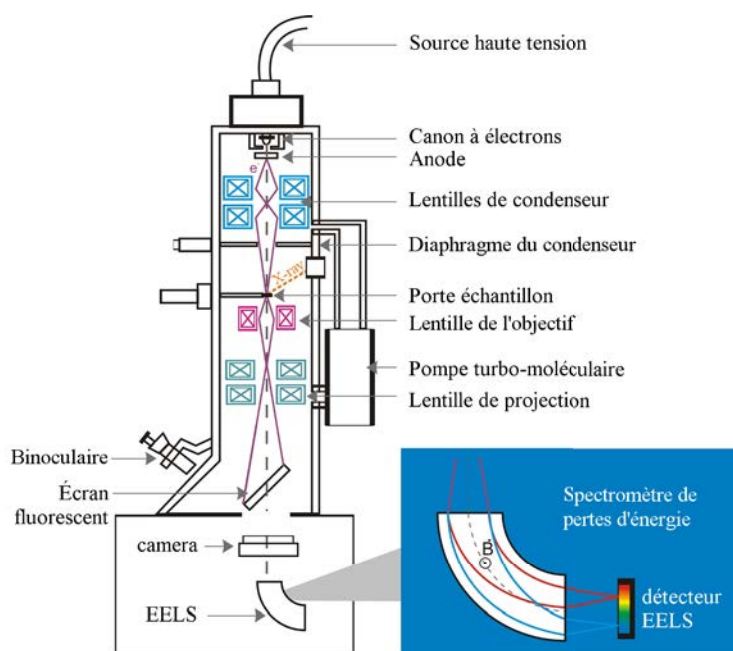


FIGURE A.3: Schéma d'un microscope électronique en transmission usuel.

ensemble de lentille semblable à l'oculaire d'un microscope. L'image est projetée soit sur un écran fluorescent, soit sur une caméra CCD. Le TEM nous permet d'obtenir soit une image agrandie, soit une figure de diffraction de la région étudiée.

Au cours de cette thèse, les observations de microscopie électronique en transmission ont été conduites principalement sur un microscope JEOL JEM 2100F, muni d'un canon à effet de champ fonctionnant à 200 kV. En imagerie, la résolution ponctuelle de 1.7 Å peut être atteinte et la résolution ultime de plans est d'environ 1.0 Å. Il est équipé d'un spectromètre Gatan GIF qui permet d'analyser les électrons en fonction de leurs pertes d'énergie, soit en mode spectroscopie (EELS) soit en mode d'imagerie (Energy Filtered TEM ou EFTEM). En outre, un détecteur solide de fluorescence X est installé en arrière de l'échantillon et permet d'avoir une analyse chimique de différents éléments dans la zone irradiée de l'échantillon. Ci-dessous, quelques modes de fonctionnement principaux du microscope sont présentés.

Préparation d'échantillons, HRTEM et diffraction

En mode haute résolution, un grand diaphragme de contraste au plan focal de l'objectif est utilisé et il laisse passer un ou plusieurs faisceaux diffractés. L'interférence des faisceaux, transmis et diffractés, sur le plan image reconstitue les plans diffractants, ce qui permet de visualiser le réseau cristallin projeté. Le contraste dépend principalement des phases relatives des faisceaux et est relié au potentiel cristallin projeté. Ainsi, le mode HRTEM est aussi appelé imagerie de contraste de phases.

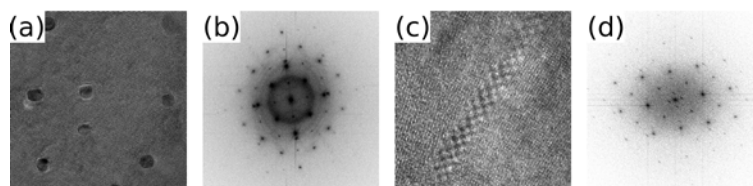


FIGURE A.4: (a) Vue plane en mode HRTEM de nanofils. (b) Transformée de Fourier de l'image (a). (c) Section transverse en mode HRTEM d'un nanofil. (d) Transformée de Fourier de l'image (c).

En TEM, l'échantillon nécessite une préparation spécifique afin que l'épaisseur de la zone d'observation soit mince, c'est-à-dire inférieure à 50 nm environ. En plus, pour les couches minces en général et pour nos nanofils enfouis en particulier, deux modes de préparation sont nécessaires pour observer les objets par-dessus, en vue plane, ou sur le côté, appelé section transverse. Dans le cas d'une vue plane, seul le côté substrat est aminci, d'abord mécaniquement jusqu'à environ 50 μm et ensuite par bombardement ionique d'argon de 5 keV (Gatan Precision Ion Polishing System), jusqu'à trouser l'échantillon. Au bord du trou, une fine zone assez étroite est observable en HRTEM. Pour une section, deux morceaux de l'échantillon sont collés en *sandwich*, qu'on amincit par les deux côtés mécaniquement puis par bombardement ionique, jusqu'à la formation de trous au milieu du *sandwich* où se trouve l'interface film/substrat.

En vue plane, nous pouvons ainsi observer des nanofils avec leurs plans cristallins entourés de la matrice et déterminer la relation d'orientations (épitaxie) entre un nanofil et la matrice (voir figure A.4(a)). Alors, la diffraction obtenue lors de la visualisation avec les électrons ou le diffractogramme de l'image obtenu par transformée de Fourier montrent une juxtaposition de la diffraction du nanofil et celle de la matrice (voir figure A.4(b)). En section et dans la région où se trouve un nanofil, il y a superposition en projection des réseaux cristallins du nanofil et de la matrice. Le nanofil est visualisé par des moirés résultant de cette superposition (voir figure A.4(c)). La figure de diffraction est cette fois-ci une convolution entre celle de la matrice et celle du nanofil (voir figure A.4(d)). Ceci est dû au processus de double diffraction entre la matrice et le nanofil : un faisceau traversant et diffracté par la matrice sert comme un faisceau incident et est diffracté à nouveau par le nanofil.

EFTEM

Les électrons, en traversant l'échantillon, subissent également des processus inélastiques en fonction des éléments chimiques présents dans l'échantillon. La spectroscopie de leurs pertes en énergie (EELS, de l'anglais *Electron energy loss spectroscopy*) est un outil puissant pour identifier la nature des éléments et analyser leur état de valence [194].

Néanmoins, la résolution en énergie (0.65 à 1 eV) atteinte ici ne permet pas encore une analyse fine sur l'état de valence de tous les éléments. Nous avons plutôt utilisé le mode combiné, imagerie en énergie filtrée (EFTEM), c'est-à-dire que les électrons une fois filtrés à un seuil sont reconstitués dans la colonne du spectromètre pour aboutir à une image de l'objet. L'EFTEM est particulièrement bien adapté pour les métaux de transition pour lesquels les seuils L sont bien marqués.

IV Magnétométrie

IV.1 Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)

Un magnétomètre VSM (Quantum Design PPMS 9T) a été utilisé pour cette étude. Le magnétomètre opère dans une large gamme de températures (1.8 – 350 K) et de champs (jusqu'à 9 T) en configuration parallèle ou perpendiculaire aux couches minces. Les forts champs sont générés par des aimants supraconducteurs immergés dans l'hélium liquide. Le principe de fonctionnement repose sur la détection du flux induit dans une bobine par le déplacement alternatif de l'échantillon. Plus précisément, on fait vibrer un échantillon au centre de la bobine de mesure, verticalement, à une fréquence de 40 Hz avec une amplitude constante. La tension induite dans la bobine de détection est proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon. Les intérêts principaux de cette méthode de mesure sont sa rapidité et sa grande sensibilité (RMS d'environ 10^{-6} EMU/sec), les dérives parasites gênantes étant des signaux pseudo-continus facilement éliminés par une détection synchrone.

Deux types de mesures magnétiques ont été effectués. Il s'agit de cycles d'hystérésis $M(H)$ à différentes températures et de l'aimantation en fonction de la température $M(T)$ selon les protocoles ZFC (Zero-Field Cooling) et FC (Field-Cooling). La procédure ZFC consiste à geler l'échantillon dans un désordre magnétique d'aimantation globale nulle en le chauffant au-delà de sa température de blocage et en le refroidissant sous champ nul. Ensuite, l'application d'un faible champ, de 100 Oe par exemple, à basse température, 5 K par exemple, et le réchauffement progressif (2 K min^{-1}) de l'échantillon permettent d'analyser comment l'énergie thermique fournie laisse le système franchir des barrières d'énergie internes au retournement de l'aimantation. La comparaison avec le comportement avec un refroidissement sous champ (FC) donne des informations, notamment la température de blocage T_B au-delà de laquelle le système devient super-paramagnétique.

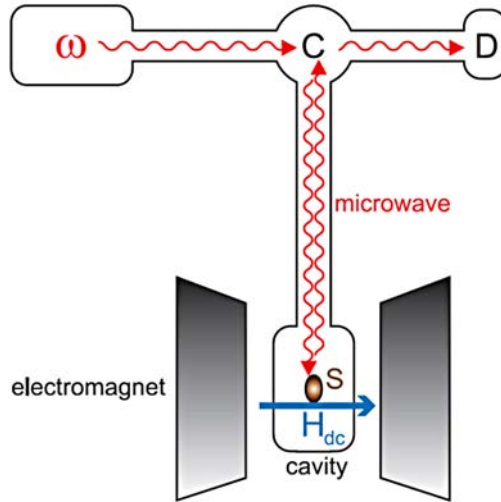


FIGURE A.5: Schéma typique d'un dispositif FMR. Le symbole ω indique le générateur de microonde. C est le circulateur permettant d'injecter la microonde dans la cavité où se trouve l'échantillon (S) et de diriger l'onde réfléchie sortante vers le détecteur (D). H_{DC} symbolise le champ magnétique statique appliqué à l'échantillon.

IV.2 Résonance ferromagnétique

La résonance ferromagnétique (FMR) est un outil important pour sonder des propriétés magnétiques des matériaux, en particulier les anisotropies magnétiques d'un système. Il s'agit d'étudier la précession de l'aimantation d'un domaine magnétique autour d'un champ extérieur appliqué. La fréquence de la précession dépend de l'intensité du champ extérieur appliqué, de sa direction par rapport à l'échantillon et de l'anisotropie magnétique du système. Le dispositif, schématisé figure A.5, est composé de bobines générant un champ magnétique statique, d'une cavité résonante où est placé l'échantillon, d'un générateur de micro-onde et d'un détecteur qui mesure le spectre d'absorption de la micro-onde par la cavité. La micro-onde dans la cavité a une composante magnétique radio-fréquence qui induit une précession de l'aimantation. Lorsque la fréquence de la microonde est égale à la fréquence de résonance de l'échantillon, la résonance ferromagnétique a lieu. Dans le dispositif utilisé au cours de cette thèse, on fait varier le champ statique extérieur et on maintient la fréquence de la micro-onde constante. Plusieurs gammes de fréquences de microonde sont disponibles (bandes X à 9 GHz, K à 24 GHz et Q à 34 GHz) en fonction des objets à étudier. Dans notre cas, un signal de résonance n'a été mesurable que dans la bande K. Les bobines peuvent fournir un champ statique jusqu'à 2 T. En outre, l'insertion d'un cryostat permet des études à basses températures (à azote ou hélium liquide).

J'ai effectué des mesures FMR sur nos échantillons lors d'un séjour à l'Instituto Balseiro à Bariloche en Argentine, sous la direction de Julian Milano. Le but était d'étudier plus précisément l'anisotropie des nanofils en matrice. Pour ce faire, le champ de résonance

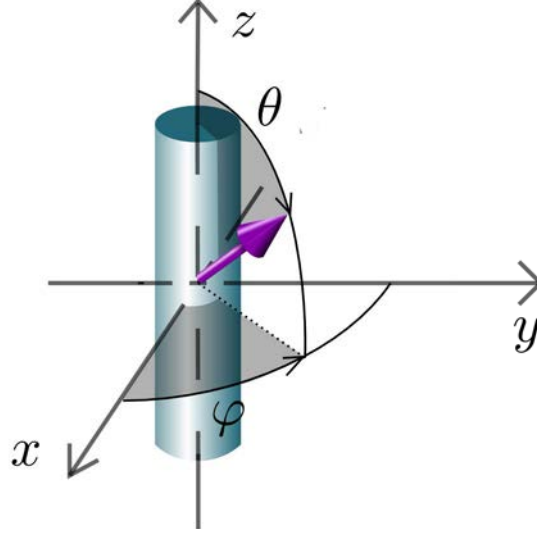


FIGURE A.6: Définition des angles.

de l'échantillon est mesuré en fonction de l'angle du champ appliqué. Deux géométries ont été utilisées par rapport à nos nanofils : θ -scans and ϕ -scans (voir la figure A.6). Il s'agit de sonder la résonance dans le plan azimutal par rapport aux nanofils (ϕ -scans) ou dans un plan transverse (θ -scans) à un angle azimutal donné. Ensuite, les données de résonance sont reliés à l'anisotropie du système dans le cadre du formalisme de Smit-Beljers [182], dans lequel la fréquence de résonance est calculée en fonction de l'énergie libre magnétique du système :

$$\left(\frac{\omega_R}{\gamma}\right)^2 = \frac{1}{M_S^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} \frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} \right) - \frac{1}{M_S^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \phi \partial \theta} \right)^2 \quad (\text{A.1})$$

où γ est une constante définie comme $\gamma = \frac{g\mu_B}{\hbar}$ (avec g le facteur gyromagnétique, μ_B le magnéton de Bohr and \hbar la constante de Planck réduite), F est l'énergie libre magnétique du système, M_S est l'aimantation à saturation de l'échantillon, θ et ϕ sont définis A.6.

Alors, il est nécessaire de faire des hypothèses sur l'anisotropie du système pour obtenir une expression de F . Ensuite, la fréquence de résonance ω_R étant fixé dans nos expériences, on utilise la formule A.1 pour déterminer le champ de résonance, qui intervient dans F . Plusieurs itérations sont nécessaires pour déterminer l'anisotropie du système.

B

Intensité diffractée dans le modèle du gradient de déformation

I Fonction d'autocorrélation du cristal

On rappelle qu'on se place au voisinage d'une tache de Bragg. On étudie le modèle du gradient de déformation. On considère que les nanofils sont monocristallins, mais que les atomes sont écartés des positions du réseau de Bravais. L'écart à la position d'équilibre est non-constant, mais continu le long du fil. Dans le chapitre 3, nous avons vu que l'intensité de l'onde diffractée par le cristal est la transformée de Fourier d'une fonction d'auto-corrélation :

$$I = \sum_m e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_p} G(\vec{R}_p) \quad (\text{B.1})$$

où les $\{\vec{R}_p\}_p$ sont des vecteurs différences de positions du réseau de Bravais du cristal et G est la fonction d'auto-corrélation de $\left(e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{u}(\vec{R}_p)}\right)_p$. La dimension indexée x correspond à la direction dans le plan et la dimension indexée z correspond à la direction hors-plan. Posons $\varphi = \vec{Q} \cdot \left(\vec{u}(\vec{R}_n + \vec{R}_p) - \vec{u}(\vec{R}_n)\right)$. On écrit :

$$\vec{u}(\vec{R}_n + \vec{R}_P) = \begin{pmatrix} u_x(R_{nx} + R_{px}, R_{nz} + R_{pz}) \\ u_z(R_{nx} + R_{px}, R_{nz} + R_{pz}) \end{pmatrix} \quad (\text{B.2})$$

$$= \begin{pmatrix} u_x(R_{nx}, R_{nz}) + R_{px}u_{x,x} + R_{pz}u_{x,z} \\ u_z(R_{nx}, R_{nz}) + R_{px}u_{z,x} + R_{pz}u_{z,z} \end{pmatrix} \quad (\text{B.3})$$

en adoptant la notation $\frac{\partial u_i}{\partial j} = u_{i,j}$. Alors :

$$\vec{u}(\vec{R}_n + \vec{R}_P) - \vec{u}(\vec{R}_n) = \begin{pmatrix} R_{px}u_{x,x} + R_{pz}u_{x,z} \\ R_{px}u_{z,x} + R_{pz}u_{z,z} \end{pmatrix} \quad (\text{B.4})$$

et

$$\varphi = Q_x(R_{px}u_{x,x} + R_{pz}u_{x,z}) + Q_z(R_{px}u_{z,x} + R_{pz}u_{z,z}) \quad (\text{B.5})$$

$$= (Q_xu_{x,x} + Q_zu_{z,x})R_{px} + (Q_xu_{x,z} + Q_zu_{z,z})R_{pz} \quad (\text{B.6})$$

En passant en notation continue, la fonction d'auto-corrélation du cristal s'écrit :

$$G(R) = \langle e^{i\varphi} \rangle \quad (\text{B.7})$$

$$= \langle e^{iQ_x(R_xu_{x,x} + R_zu_{x,z}) + iQ_z(R_xu_{z,x} + R_zu_{z,z})} \rangle_{\vec{\nabla}\vec{u}} \quad (\text{B.8})$$

$$= e^{-\frac{1}{2}\langle (Q_x(R_xu_{x,x} + R_zu_{x,z}) + Q_z(R_xu_{z,x} + R_zu_{z,z}))^2 \rangle_{\vec{\nabla}\vec{u}}} \quad (\text{B.9})$$

En développant le carré, en sortant les coefficients constants des valeurs moyennes, on peut se ramener à :

$$G(R) = e^{-\frac{1}{2} {}^t R_P \langle W \rangle R_P} \quad (\text{B.10})$$

où ${}^t R_P$ est le vecteur transposé de R_P et W est la matrice :

$$W = \begin{pmatrix} W_{11} & W_{12} \\ W_{12} & W_{22} \end{pmatrix} \quad (\text{B.11})$$

$$(\text{B.12})$$

avec :

$$W_{11} = Q_x^2 \langle u_{x,x}^2 \rangle + Q_z^2 \langle u_{z,x}^2 \rangle + 2Q_x Q_y \langle u_{x,x} u_{z,x} \rangle \quad (\text{B.13})$$

$$W_{12} = Q_x^2 \langle u_{x,x} u_{x,z} \rangle + Q_z^2 \langle u_{z,x} u_{z,z} \rangle + Q_x Q_z \langle u_{z,x} u_{x,z} + u_{x,x} u_{z,z} \rangle \quad (\text{B.14})$$

$$W_{22} = Q_x^2 \langle u_{x,z}^2 \rangle + Q_z^2 \langle u_{z,z}^2 \rangle + 2Q_x Q_y \langle u_{x,z} u_{z,z} \rangle \quad (\text{B.15})$$

Pour des raisons de symétrie, certains de ces termes sont nuls. Prenons l'exemple de $\langle u_{x,z} u_{z,z} \rangle$. Considérons un nanofil décrit par $\vec{u}(x, z)$ et son symétrique par rapport à x , décrit par $\tilde{u}(x, z)$ tel que

$$\begin{cases} \tilde{u}_x(x, z) = u_x(x, -z) \\ \tilde{u}_z(x, z) = -u_z(x, -z) \end{cases}$$

La moyenne de $u_{x,z} u_{z,z}$ ne dépend pas de l'orientation du nanofil, on a donc

$$\langle u_{x,z} u_{z,z} \rangle = \langle \tilde{u}_{x,z} \tilde{u}_{z,z} \rangle \quad (\text{B.16})$$

. Par ailleurs :

$$\tilde{u}_{z,z}(x, z) = \frac{\partial \tilde{u}_z(x, z)}{\partial z} \quad (\text{B.17})$$

$$= \frac{\partial (-u_z(x, -z))}{\partial z} \quad (\text{B.18})$$

$$= -\frac{\partial u_z(x, -z)}{\partial z} \quad (\text{B.19})$$

$$= \frac{\partial u_z}{\partial z}(x, -z) \quad (\text{B.20})$$

$$= u_{z,z}(x, -z) \quad (\text{B.21})$$

De même,

$$\tilde{u}_{x,z}(x, z) = -u_{x,z}(x, -z) \quad (\text{B.22})$$

Alors :

$$\langle \tilde{u}_{x,z} \tilde{u}_{z,z}(x, z) \rangle = \langle -u_{x,z} u_{z,z}(x, -z) \rangle \quad (\text{B.23})$$

$$= \langle -u_{x,-z} u_{z,-z}(x, -z) \rangle \quad (\text{B.24})$$

En posant $z' = z$, on trouve :

$$\langle \tilde{u}_{x,z} \tilde{u}_{z,z}(x, z) \rangle = - \langle u_{x,z'} u_{z,z'}(x, z') \rangle \quad (\text{B.25})$$

D'après les équations B.16 et B.25, on a donc $\langle \tilde{u}_{x,z} \tilde{u}_{z,z} \rangle = 0$. On démontre de même que $\langle u_{x,x} u_{z,x} \rangle = 0$, $\langle u_{x,z} u_{z,z} \rangle = 0$ et $\langle u_{x,x} u_{x,z} \rangle = 0$. Ainsi, la matrice se simplifie en :

$$W = \begin{pmatrix} Q_x^2 \langle u_{x,x}^2 \rangle + Q_z^2 \langle u_{z,x}^2 \rangle & Q_x Q_z (\langle u_{z,x} u_{x,z} \rangle + \langle u_{x,x} u_{z,z} \rangle) \\ Q_x Q_z (\langle u_{z,x} u_{x,z} \rangle + \langle u_{x,x} u_{z,z} \rangle) & Q_x^2 \langle u_{x,z}^2 \rangle + Q_z^2 \langle u_{z,z}^2 \rangle \end{pmatrix} \quad (\text{B.26})$$

$$(\text{B.27})$$

II Prise en compte de la dimension finie des nanofils

Nous devons prendre en compte la taille finie des nanofils. Mathématiquement, on ajoute les effets de forme en multipliant la gaussienne de l'équation B.10, qui représente la diffraction par un cristal infini, par une autre gaussienne d'expression :

$$G_{sh}(R_p) = e^{-\frac{1}{2} R_p W_{sh} R_p} \quad (\text{B.28})$$

avec

$$W_{sh} = \begin{pmatrix} 32\pi^2 \ln 2 \frac{a_{STO}^2}{L_x^2} & 0 \\ 0 & 32\pi^2 \ln 2 \frac{a_{STO}^2}{L_z^2} \end{pmatrix} \quad (\text{B.29})$$

où $a_{STO} = 3.905 \text{ \AA}$ est le paramètre de maille du substrat et L_x et L_z sont les dimensions des nanofils dans les directions radiale et axiale, respectivement. Dans notre cas, $L_x = 4 \text{ nm}$ environ et $L_z = 100 \text{ nm}$. On choisit donc de négliger le terme en L_z . Cela revient

à dire que le nanofil est infini dans la direction hors plan. Alors, la fonction d'auto-corrélation du cristal devient :

$$G(R) = e^{-\frac{1}{2} R_p W R_p} \quad (\text{B.30})$$

où W est la matrice :

$$W = \begin{pmatrix} W_{11} + W_{sh,x} & W_{12} \\ W_{12} & W_{22} \end{pmatrix} \quad (\text{B.31})$$

avec :

$$W_{11} = Q_x^2 \langle u_{x,x}^2 \rangle + Q_z^2 \langle u_{z,x}^2 \rangle \quad (\text{B.32})$$

$$W_{12} = Q_x Q_z (\langle u_{z,x} u_{x,z} \rangle + \langle u_{x,x} u_{z,z} \rangle) \quad (\text{B.33})$$

$$W_{22} = Q_x^2 \langle u_{x,z}^2 \rangle + Q_z^2 \langle u_{z,z}^2 \rangle \quad (\text{B.34})$$

$$W_{sh,x} = 32\pi^2 \ln 2 \frac{a_{STO}^2}{L_x^2} \quad (\text{B.35})$$

III Passage dans l'espace réciproque

Afin d'obtenir l'intensité diffractée, il faut calculer la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation donnée par B.30. Elle s'écrit :

$$I(\Delta q) = e^{-\frac{1}{2} \Delta q W^{-1} \Delta q} \quad (\text{B.36})$$

où Δq est l'écart à la tache de Bragg (Q_x, Q_z) étudiée, W^{-1} est l'inverse de W :

$$W^{-1} = \frac{1}{\det W} \begin{pmatrix} W_{22} & -W_{12} \\ -W_{12} & W_{11} + W_{sh,x} \end{pmatrix} \quad (\text{B.37})$$

qui se simplifie en :

$$W^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{(W_{sh,x} + W_{xx})(1-\beta)} & -\frac{\beta}{W_{xz}(1-\beta)} \\ -\frac{\beta}{W_{xz}(1-\beta)} & \frac{1}{W_{zz}(1-\beta)} \end{pmatrix} \quad (\text{B.38})$$

avec $\beta = \frac{W_{xz}^2}{(W_{sh,x} + W_{xx})W_{zz}}$.

IV Ajustement des données

En considérant les taches 002 et 004, pour lesquelles $H_z = 2\sqrt{2 \ln 2 Q_z < u_{z,z}^2 >}$, on détermine :

$$< u_{z,z}^2 > = 3 \times 10^{-5} \quad (\text{B.39})$$

Avec les taches 220 et 400, pour lesquelles $H_x = \sqrt{32\pi^2 \left(\frac{a_{STO}}{L_x}\right)^2 + 8 \ln 2 Q_x^2 < u_{x,x}^2 >}$, on obtient

$$< u_{x,x}^2 > = 2 \times 10^{-5} \quad (\text{B.40})$$

Enfin, avec les taches 002, 111 et 113, on peut obtenir une valeur pour les paramètres :

$$< u_{x,z}^2 > = 6.5 \times 10^{-5} \quad (\text{B.41})$$

$$< u_{z,x}^2 > = 7 \times 10^{-5} \quad (\text{B.42})$$

Ces valeurs sont ajustées uniquement sur les largeurs à mi-hauteur des pics. Le dernier paramètre $< u_{z,x} u_{x,z} > + < u_{x,x} u_{z,z} >$ doit être évalué en utilisant l'angle de rotation des taches 111 et 202. L'angle de rotation de la gaussienne dans l'espace réciproque est le même que celui de la gaussienne dans l'espace réel¹. Ainsi, il suffit de calculer l'angle de rotation de la gaussienne B.30. On cherche donc l'angle θ tel que la matrice ${}^t R_\theta W R_\theta$ soit diagonale, où R_θ est la matrice de rotation d'angle θ . On cherche donc θ qui annule les coefficients non diagonaux de ${}^t R_\theta W R_\theta$, c'est-à-dire :

$$W_{xz}(\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) + (W_{sh,x} + W_{xx}) \cos \theta \sin \theta - W_{zz} \cos \theta \sin \theta = 0 \quad (\text{B.43})$$

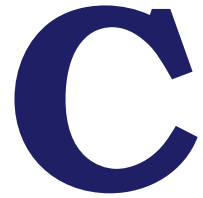
soit

$$\tan 2\theta = \frac{2W_{xz}}{W_{zz} - (W_{xx} + W_{sh,x})} \quad (\text{B.44})$$

On en déduit

$$< u_{z,x} u_{x,z} > + < u_{x,x} u_{z,z} > = -5 \times 10^{-5} \quad (\text{B.45})$$

1. En toute rigueur, la tache est tournée de 90° lors du passage de l'espace réel à l'espace réciproque. Dans notre cas, nous ne faisons pas la distinction entre grand-axe et petit-axe. Ainsi, θ représente l'angle d'inclinaison du petit-axe dans l'espace réel et du grand-axe dans l'espace réciproque.



Champ moyen dipolaire d'une assemblée de nanofils

I Calcul du champ magnétique généré dans son plan médian par un cylindre uniformément aimanté

I.1 Mise en équation

Nous allons calculer le champ magnétique généré par un nanofil dans son plan médian. Plaçons le centre géométrique du nanofil au centre de l'espace, son axe parallèle à (Oz) . Séparons le nanofil en éléments infinitésimaux de volume dV et d'aimantation $\vec{m} = \vec{M}dV$. Un élément donné du fil, de centre I , génère au point M situé dans le plan médian à une distance D de l'axe du fil un champ magnétique :

$$d\vec{H}_I = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{3(\vec{r} \cdot \vec{m})\vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{m}}{r^3} \right)$$

avec $\vec{r} = I\vec{M} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$. Or, on a :

$$(\vec{r} \cdot \vec{m})\vec{r} = \begin{pmatrix} (M_x x + M_y y + M_z z)x \\ (M_x x + M_y y + M_z z)y \\ (M_x x + M_y y + M_z z)z \end{pmatrix} dV$$

Donc :

$$d\vec{H}_I = -\frac{dV}{4\pi r^5} \begin{pmatrix} r^2 - 3x^2 & -3xy & -3xz \\ -3xy & r^2 - 3y^2 & -3yz \\ -3xz & -3yz & r^2 - 3z^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix}$$

On intègre maintenant sur tout le fil :

$$\vec{H} = \int d\vec{H}_I$$

Hypothèse : On suppose que \vec{M} est constant dans tout le fil.

Alors, on peut sortir \vec{M} de l'intégrale¹ :

$$\vec{H}_I = -\int \frac{1}{4\pi r^5} \begin{pmatrix} r^2 - 3x^2 & -3xy & -3xz \\ -3xy & r^2 - 3y^2 & -3yz \\ -3xz & -3yz & r^2 - 3z^2 \end{pmatrix} dV \cdot \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix}$$

1. Rappel : x, y, z représentent les coordonnées du vecteur entre le point courant d'intégration est le point d'observation

On pose I_1, I_2, I_3, I_{12} et I_{13} et I_{23} tels que :

$$\vec{H}_I = \begin{pmatrix} I_1 & I_{12} & I_{13} \\ I_{12} & I_2 & I_{23} \\ I_{13} & I_{23} & I_3 \end{pmatrix} dV. \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix}$$

On veut calculer les intégrales I_1, I_2, I_3, I_{12} et I_{13} et I_{23} .

I.2 Calcul des intégrales

Calcul de I_3

Il faut calculer :

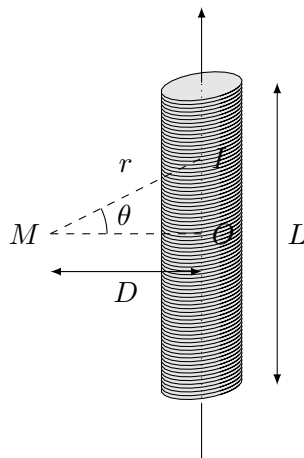
$$I_3 = \int \frac{r^2 - 3z^2}{r^5} dV$$

On suppose qu'on se trouve "assez loin" du fil pour considérer que x et y sont constants dans l'intégrale. En pratique, ça suppose qu'on se trouve à une dizaine de rayons du nanofil, soit 20 nm dans cette thèse. Alors :

$$I_3 = \pi R^2 \int_{\frac{L}{2}}^{-\frac{L}{2}} \frac{r^2 - 3z^2}{r^5} dz$$

Il faut noter que le vecteur \vec{r} va de I à M . Si on intègre le fil dans le sens positif, de bas en haut, alors z varie bien de $L/2$ à $-L/2$.

Passons en coordonnées polaires : on a $r = \frac{D}{\cos \theta}$, $z = D \tan \theta$ et $dz = D \frac{1}{\cos^2 \theta} d\theta$. Définissons θ_L tel quel $\tan \theta_L = \frac{L}{2D}$.



On obtient :

$$\begin{aligned}
 I_3 &= \pi R^2 \int_{-\theta_L}^{\theta_L} \frac{\frac{D^2}{\cos^2 \theta} - 3D^2 \frac{\sin^2 \theta}{\cos^2 \theta}}{\frac{D^5}{\cos^5 \theta}} D \frac{1}{\cos^2 \theta} d\theta \\
 &= \pi \frac{R^2}{D^2} \int_{-\theta_L}^{\theta_L} \cos \theta (1 - 3 \sin^2 \theta) d\theta
 \end{aligned}$$

Posons $X = \sin \theta$, avec $dX = \cos \theta d\theta$, et $X_L = \sin \theta_L$. Remarquons que :

$$\begin{aligned}
 \tan \theta_L &= \frac{L}{2D} \\
 \frac{\sin \theta}{\cos \theta} &= \frac{L}{2D} \\
 \frac{X_L}{\sqrt{1 - X_L^2}} &= \frac{L}{2D} \\
 \left(\frac{4D^2}{L^2} + 1 \right) X_L^2 &= 1
 \end{aligned}$$

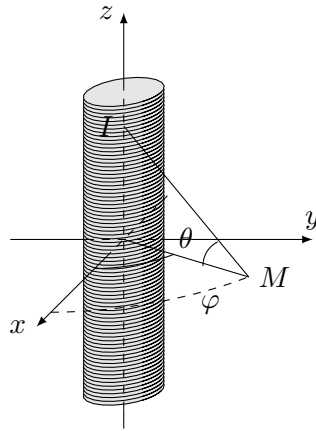
En gardant la solution positive :

$$X_L = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4D^2}{L^2}}} \quad (\text{C.1})$$

Alors :

$$\begin{aligned}
 I_3 &= \pi \frac{R^2}{D^2} \int_{-X_L}^{X_L} (1 - 3X^2) dX \\
 &= 2\pi \frac{R^2}{D^2} (X_L - X_L^3) \\
 &= 2\pi \frac{R^2}{D^2} \left(\frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4D^2}{L^2}}} - \frac{1}{\left(\sqrt{1 + \frac{4D^2}{L^2}}\right)^3} \right)
 \end{aligned}$$

Calcul de I_1



Il faut calculer

$$I_1 = \iiint \frac{r^2 - 3x^2}{r^5} dV$$

On se place assez loin pour négliger les variations de r et x sur un diamètre du fil. Alors :

$$I_1 = \pi R^2 \int_{-L/2}^{L/2} \frac{r^2 - 3x^2}{r^5} dz$$

On passe en coordonnées polaire, avec $r = \frac{D}{\cos \theta}$, $x = D \cos \varphi$. On a $dz = \frac{D}{\cos^2 \theta} d\theta$ et $\tan \theta_L = \frac{L}{2D}$:

$$\begin{aligned}
 I_1 &= \frac{\pi R^2}{D^2} \int_{-\theta_L}^{\theta_L} (\cos \theta - 3 \cos^2 \varphi \cos^3 \theta) d\theta \\
 &= \frac{\pi R^2}{D^2} \int_{-\theta_L}^{\theta_L} (1 - 3 \cos^2 \varphi + 3 \cos^2 \varphi \sin^2 \theta) \cos \theta d\theta
 \end{aligned}$$

Posons $X = \sin \theta$, avec $X_L = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4D^2}{L^2}}}$ et $dX = \cos \theta d\theta$.

$$\begin{aligned} I_1 &= \frac{\pi R^2}{D^2} \int_{-X_L}^{X_L} (1 - 3 \cos^2 \varphi + 3 \cos^2 \varphi X^2) dX \\ &= \frac{2\pi R^2}{D^2} [(1 - 3 \cos^2 \varphi) X_L + X_L^3 \cos^2 \varphi] \\ I_1 &= \frac{2\pi R^2}{D^2} \left(\frac{1 - 3 \cos^2 \varphi}{\sqrt{1 + \frac{4D^2}{L^2}}} + \frac{\cos^2 \varphi}{\left(\sqrt{1 + \frac{4D^2}{L^2}}\right)^3} \right) \end{aligned}$$

Calcul de I_2

On fait comme pour I_1 pour trouver :

$$I_2 = \frac{2\pi R^2}{D^2} \left(\frac{1 - 3 \sin^2 \varphi}{\sqrt{1 + \frac{4D^2}{L^2}}} + \frac{\sin^2 \varphi}{\left(\sqrt{1 + \frac{4D^2}{L^2}}\right)^3} \right)$$

Calcul de I_{12}

Il faut calculer

$$I_{12} = \iiint \frac{xy}{r^5} dV$$

Comme avant, supposons que l'on est assez loin du fil pour considérer que x et y sont constants dans le domaine d'intégration, ce qui nous permet d'intégrer uniquement sur z . Passons en coordonnées sphériques : $x = D \cos \varphi$, $y = D \sin \varphi$, $r = \frac{D}{\cos \theta}$. Alors :

$$\begin{aligned} I_{12} &= \pi R^2 \int \frac{\cos \varphi \sin \varphi}{D^3} \cos^3 \theta D \frac{d\theta}{\cos^2 \theta} \\ &= \frac{\pi R^2}{D^2} \cos \varphi \sin \varphi \int_{-\theta_L}^{\theta_L} \cos \theta d\theta \\ &= -\frac{\pi R^2}{D^2} \cos \varphi \sin \varphi 2 \sin \theta_L \end{aligned}$$

Or, $\sin \theta_L = \frac{L}{2\sqrt{\frac{L^2}{4} + D^2}}$. Donc :

$$I_{12} = -\frac{\pi R^2}{D^2} \frac{\sin(2\varphi)}{\sqrt{\frac{4D^2}{L^2} + 1}}$$

Calcul de I_{13}

Il faut calculer

$$I_{13} = \iiint \frac{xz}{r^5} dV$$

Passons en coordonnées polaires, avec $x = D \cos \varphi$, $z = D \tan \theta$, $r = \frac{D}{\cos \theta}$ et $dz = D \frac{d\theta}{\cos^2 \theta}$:

$$I_{13} = \frac{\cos \varphi}{D^2} \int_{-\theta_L}^{\theta_L} \tan \theta \cos^2 \theta d\theta$$

La fonction sous l'intégrale est impaire et le domaine d'intégration est symétrique par rapport à 0. L'intégrale est donc nulle. On trouve le même résultat pour I_{23} .

I.3 Bilan

Le champ magnétique généré par un fil uniformément aimanté dans son plan médian est (quand on le regarde pas trop près, à plusieurs diamètres) :

$$\vec{H}_I = \begin{pmatrix} I_1 & I_{12} & 0 \\ I_{12} & I_2 & 0 \\ 0 & 0 & I_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix}$$

avec

$$I_1 = -\frac{R^2}{2D^2} \left(\frac{1 - 3\cos^2\varphi}{\sqrt{1 + \frac{4D^2}{L^2}}} + \frac{\cos^2\varphi}{\left(\sqrt{1 + \frac{4D^2}{L^2}}\right)^3} \right) \quad (C.2)$$

$$I_2 = -\frac{R^2}{2D^2} \left(\frac{1 - 3\sin^2\varphi}{\sqrt{1 + \frac{4D^2}{L^2}}} + \frac{\sin^2\varphi}{\left(\sqrt{1 + \frac{4D^2}{L^2}}\right)^3} \right) \quad (C.3)$$

$$I_3 = -\frac{R^2}{2D^2} \left(\frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4D^2}{L^2}}} - \frac{1}{\left(\sqrt{1 + \frac{4D^2}{L^2}}\right)^3} \right) \quad (C.4)$$

$$I_{12} = \frac{3R^2}{4D^2} \frac{\sin(2\varphi)}{\sqrt{\frac{4D^2}{L^2} + 1}} \quad (C.5)$$

II Calcul du champ moyen dipolaire

Considérons une assemblée de nanofils identiques, de rayon R , d'axe (Oz) . Ces nanofils sont répartis aléatoirement. La porosité de l'assemblée, qui représente le rapport du volume occupé par les fils sur le volume total de la nanostructure, vaut P . Un champ extérieur $\vec{H}_{ext} = H_{ext}\vec{u}_z$ leur est appliqué. Intéressons nous à un fil de cette assemblée situé à l'origine de l'espace. Dans cette partie, nous voulons calculer le champ magnétique dipolaire généré par les autres fils au niveau de ce fil. Nous faisons l'hypothèse que les fils sont bistables, c'est-à-dire que leur aimantation peut valoir soit $+M$, soit $-M$. On suppose qu'un fil isolé voit son aimantation basculer de $+M$ à $-M$ pour un champ appliqué $H = -H_k$ (H_k est le champ coercitif d'un fil, et le basculement de $-M$ à $+M$ se fait pour $H = +H_k$). Le cycle d'hysteresis d'un fil isolé est tracé figure C.1.

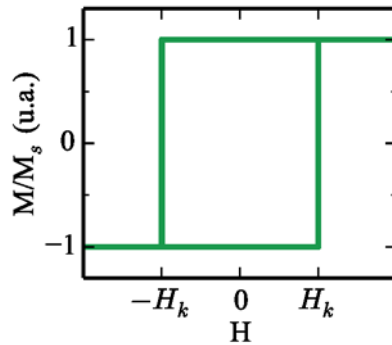


FIGURE C.1: Cycle d'hystérésis d'un nanofil isolé.

Nous voulons donc calculer le champ dipolaire généré par l'assemblée de fils à l'origine. Il s'exprime comme :

$$H_{dip} = \sum_m H_m \quad (C.6)$$

où H_m est le champ généré par le fil indexé m . Passons à une description continue de l'espace, afin de transformer la somme discrète en intégrale. Le champ H_m ne dépend que de r . Ainsi, le volume d'intégration est la couronne de rayon r , d'épaisseur infinitésimale (dans la direction radiale) dr et d'axe Oz . Le champ dipolaire s'écrit :

$$H_{dip} = \int dH_z \quad (C.7)$$

où dH_z est le champ généré par l'ensemble des nanofils situés dans la couronne de rayon r , d'épaisseur dr et d'axe Oz . La surface de cette couronne est $2\pi r dr$. Les nanofils occupent une fraction P de cette surface, soit $P2\pi r dr$. La section d'un fil est πR^2 . Ainsi, le nombre de nanofils N dans cette couronne est :

$$N = \frac{P2\pi r dr}{\pi R^2} \quad (C.8)$$

On note f_\uparrow la fraction de fils d'aimantation $+M$, et f_\downarrow la fraction de fils d'aimantation $-M$. On a $f_\uparrow + f_\downarrow = 1$. L'aimantation moyenne dans la couronne est $(f_\uparrow - f_\downarrow)M$. Alors, le champ magnétique généré au point O par les fils situés dans cette couronne est :

$$dH_z = -\frac{R^2}{2r^2} \left(\frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4r^2}{L^2}}} - \frac{1}{\left(\sqrt{1 + \frac{4r^2}{L^2}}\right)^3} \right) (f_\uparrow - f_\downarrow) M \frac{P2\pi r dr}{\pi R^2} \quad (C.9)$$

Posons $x = \frac{4r^2}{L^2}$. Alors $dx = \frac{8r dr}{L^2}$. L'expression précédente devient :

$$dH_z = -P \frac{1}{2x} \left(\frac{1}{(1+x)^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{(1+x)^{\frac{3}{2}}} \right) dx (f_\uparrow - f_\downarrow) M \quad (C.10)$$

Posons :

$$h_z = \frac{1}{2x} \left(\frac{1}{(1+x)^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{(1+x)^{\frac{3}{2}}} \right) \quad (C.11)$$

Nous devons intégrer cette expression sur tout l'espace. Si $\rho(x)$ est la fonction de distribution radiale de fils, le champ total s'exprime comme :

$$H_z = \int_0^{+\infty} \rho(x) h_z(x) dx (f_\uparrow - f_\downarrow) M \quad (C.12)$$

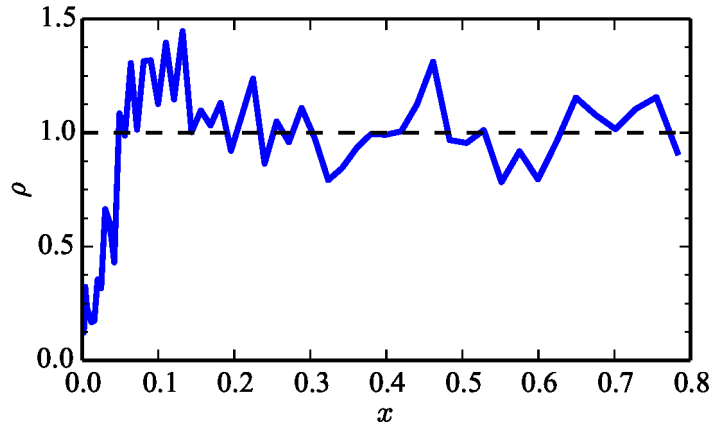


FIGURE C.2: Fonction de distribution radiale des nanofils tracée en fonction de $x = \frac{4r^2}{L^2}$, où r est la coordonnée radiale et L est la longueur d'un fil (prise égale à 100 nm ici). La fonction a été déterminée à partir de cinq vues de microscopie électronique en transmission de l'échantillon (STO12|M5)₄₀.

Nous pouvons déterminer $\rho(x)$ à partir d'images de microscopie électronique en transmission. La figure C.2 montre un exemple de distribution. La fonction $\rho(x)$ est différente de 1 uniquement pour x inférieur à 0.1 environ. Ainsi, nous faisons l'hypothèse que $\rho(x) = 1$ pour tout x , c'est-à-dire qu'il n'y a pas de de corrélation radiale pour les nanofils. Alors, on obtient :

$$H_z = -P \int_0^{+\infty} \frac{1}{2x} \left(\frac{1}{(1+x)^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{(1+x)^{\frac{3}{2}}} \right) dx (f_{\uparrow} - f_{\downarrow}) M \quad (\text{C.13})$$

L'intégrale

$$I = \int_0^{+\infty} \frac{1}{2x} \left(\frac{1}{(1+x)^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{(1+x)^{\frac{3}{2}}} \right) dx \quad (\text{C.14})$$

est indépendante du système. Elle peut être calculée numériquement. Elle vaut $I = 1$. Ainsi, le champ moyen dipolaire généré par une assemblée de fil à l'origine est :

$$H_z = -P(f_{\uparrow} - f_{\downarrow})M \quad (\text{C.15})$$

où M est l'aimantation d'un fil, f_{\uparrow} la fraction de fils d'aimantation $+M$, f_{\downarrow} la fraction de fils d'aimantation $-M$ et P la porosité de l'assemblée. Les approximations réalisées dans cette annexe nous ont permis d'obtenir une expression simple du champ dipolaire moyen. Nous remarquons qu'il est proportionnel à la porosité et à l'aimantation moyenne de l'assemblée.

Bibliographie

- [1] Y. Shiroishi, K. Fukuda, I. Tagawa, H. Iwasaki, S. Takenoiri, H. Tanaka, H. Mutoh, and N. Yoshikawa, “Future options for HDD storage,” *Magnetics, IEEE Transactions on*, vol. 45, no. 10, pp. 3816–3822, 2009.
- [2] B. Terris, “Fabrication challenges for patterned recording media,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 321, no. 6, pp. 512 – 517, 2009. Current Perspectives : Perpendicular Recording.
- [3] A. Fert and L. Piraux, “Magnetic nanowires,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 200, no. 1–3, pp. 338 – 358, 1999.
- [4] K. Nielsch, F. Müller, A.-P. Li, and U. Gösele, “Uniform nickel deposition into ordered alumina pores by pulsed electrodeposition,” *Advanced Materials*, vol. 12, no. 8, pp. 582–586, 2000.
- [5] P. Schio, F. Vidal, Y. Zheng, J. Milano, E. Fonda, D. Demaille, B. Vodungbo, J. Varalda, A. J. A. de Oliveira, and V. H. Etgens, “Magnetic response of cobalt nanowires with diameter below 5 nm,” *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 094436, 2010.
- [6] V. Vega, T. Böhnert, S. Martens, M. Waleczek, J. M. Montero-Moreno, D. Görlitz, V. M. Prida, and K. Nielsch, “Tuning the magnetic anisotropy of Co–Ni nanowires : comparison between single nanowires and nanowire arrays in hard-anodic aluminum oxide membranes,” *Nanotechnology*, vol. 23, no. 46, p. 465709, 2012.
- [7] A. Sklyuyev, M. Ciureanu, C. Akyel, P. Ciureanu, and A. Yelon, “Microwave studies of magnetic anisotropy of Co nanowire arrays,” *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 2, pp. –, 2009.
- [8] D. Navas, K. Pirota, P. Mendoza Zelis, D. Velazquez, C. Ross, and M. Vazquez, “Effects of the magnetoelastic anisotropy in Ni nanowire arrays,” *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 7, pp. 07D523–07D523, 2008.

- [9] S. Dubois, J. Colin, J. L. Duvail, and L. Piraux, “Evidence for strong magnetoelastic effects in Ni nanowires embedded in polycarbonate membranes,” *Phys. Rev. B*, vol. 61, pp. 14315–14318, 2000.
- [10] H. Zeng, S. Michalski, R. D. Kirby, D. J. Sellmyer, L. Menon, and S. Bandyopadhyay, “Effects of surface morphology on magnetic properties of Ni nanowire arrays in self-ordered porous alumina,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 14, no. 4, p. 715, 2002.
- [11] A. Kumar, S. Fähler, H. Schlörb, K. Leistner, and L. Schultz, “Competition between shape anisotropy and magnetoelastic anisotropy in Ni nanowires electrodeposited within alumina templates,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 064421, 2006.
- [12] K. R. Pirota, E. L. Silva, D. Zanchet, D. Navas, M. Vázquez, M. Hernández-Vélez, and M. Knobel, “Size effect and surface tension measurements in Ni and Co nanowires,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 233410, 2007.
- [13] D. C. Leitaó, J. Ventura, C. T. Sousa, A. M. Pereira, J. B. Sousa, M. Vazquez, and J. P. Araujo, “Insights into the role of magnetoelastic anisotropy in the magnetization reorientation of magnetic nanowires,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 014410, 2011.
- [14] H.-B. Braun, “Thermally activated magnetization reversal in elongated ferromagnetic particles,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 71, pp. 3557–3560, 1993.
- [15] H.-B. Braun, “Nucleation in ferromagnetic nanowires—magnetostatics and topology,” *Journal of Applied Physics*, vol. 85, no. 8, pp. 6172–6174, 1999.
- [16] W. Wernsdorfer, B. Doudin, D. Mailly, K. Hasselbach, A. Benoit, J. Meier, J. P. Ansermet, and B. Barbara, “Nucleation of magnetization reversal in individual nanosized nickel wires,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 1873–1876, 1996.
- [17] R. Skomski, H. Zeng, M. Zheng, and D. J. Sellmyer, “Magnetic localization in transition-metal nanowires,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. 3900–3904, 2000.
- [18] C. Burrowes, A. Mihai, D. Ravelosona, J.-V. Kim, C. Chappert, L. Vila, A. Marty, Y. Samson, F. Garcia-Sanchez, L. Buda-Prejbeanu, *et al.*, “Non-adiabatic spin-torques in narrow magnetic domain walls,” *Nature Physics*, vol. 6, no. 1, pp. 17–21, 2010.
- [19] S. Da Col, S. Jamet, N. Rougemaille, A. Locatelli, T. O. Mendes, B. S. Burgos, R. Afid, M. Darques, L. Cagnon, J. C. Toussaint, and O. Fruchart, “Observation of Bloch-point domain walls in cylindrical magnetic nanowires,” *Phys. Rev. B*, vol. 89, p. 180405, 2014.

- [20] T. Koyama, D. Chiba, K. Ueda, K. Kondou, H. Tanigawa, S. Fukami, T. Suzuki, N. Ohshima, N. Ishiwata, Y. Nakatani, K. Kobayashi, and T. Ono, "Observation of the intrinsic pinning of a magnetic domain wall in a ferromagnetic nanowire," *Nature Materials*, vol. 10, no. 3, pp. 194–197, 2011.
- [21] V. Nguyen, W. S. Torres, P. Laczkowski, A. Marty, M. Jamet, C. Beigné, L. Notin, L. Vila, and J. Attané, "Elementary depinning processes of magnetic domain walls under fields and currents," *Scientific reports*, vol. 4, 2014.
- [22] A. A. Stashkevich, Y. Roussigné, P. Djemia, S. M. Chérif, P. R. Evans, A. P. Murphy, W. R. Hendren, R. Atkinson, R. J. Pollard, A. V. Zayats, G. Chaboussant, and F. Ott, "Spin-wave modes in Ni nanorod arrays studied by Brillouin light scattering," *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 144406, 2009.
- [23] Z. K. Wang, M. H. Kuok, S. C. Ng, D. J. Lockwood, M. G. Cottam, K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, and U. Gösele, "Spin-wave quantization in ferromagnetic nickel nanowires," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, p. 027201, 2002.
- [24] Z. K. Wang, H. S. Lim, V. L. Zhang, J. L. Goh, S. C. Ng, M. H. Kuok, H. L. Su, and S. L. Tang, "Collective spin waves in high-density two-dimensional arrays of FeCo nanowires," *Nano Letters*, vol. 6, no. 6, pp. 1083–1086, 2006.
- [25] A. Encinas-Oropesa, M. Demand, L. Piraux, I. Huynen, and U. Ebels, "Dipolar interactions in arrays of nickel nanowires studied by ferromagnetic resonance," *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 104415, 2001.
- [26] L.-P. Carignan, C. Lacroix, A. Ouimet, M. Ciureanu, A. Yelon, and D. Ménard, "Magnetic anisotropy in arrays of Ni, CoFeB, and Ni/Cu nanowires," *Journal of Applied Physics*, vol. 102, no. 2, pp. –, 2007.
- [27] P. Schio, M. Barturen, J. Milano, F. J. Bonilla, Y. Zheng, F. Vidal, and A. J. A. de Oliveira, "Magnetic anisotropy of 3 nm diameter Co nanowires embedded in $\text{CeO}_2/\text{SrTiO}_3(001)$: a ferromagnetic resonance study," *Materials Research Express*, vol. 1, no. 3, p. 035015, 2014.
- [28] S. S. P. Parkin, M. Hayashi, and L. Thomas, "Magnetic domain-wall racetrack memory," *Science*, vol. 320, no. 5873, pp. 190–194, 2008.
- [29] S. Parkin and S.-H. Yang, "Memory on the racetrack," *Nature nanotechnology*, vol. 10, no. 3, pp. 195–198, 2015.
- [30] T. Maurer, F. Ott, G. Chaboussant, Y. Soumare, J.-Y. Piquemal, and G. Viau, "Magnetic nanowires as permanent magnet materials," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 17, pp. –, 2007.

- [31] W. Fang, I. Panagiotopoulos, F. Ott, F. Boué, K. Ait-Atmane, J.-Y. Piquemal, G. Viau, and F. Dalmas, “Optimization of the magnetic properties of aligned Co nanowires/polymer composites for the fabrication of permanent magnets,” *Journal of nanoparticle research*, vol. 16, no. 2, pp. 1–10, 2014.
- [32] B. Balasubramanian, P. Mukherjee, R. Skomski, P. Manchanda, B. Das, and D. J. Sellmyer, “Magnetic nanostructuring and overcoming Brown’s paradox to realize extraordinary high-temperature energy products,” *Scientific reports*, vol. 4, 2014.
- [33] R. López-Ruiz, C. Magén, F. Luis, and J. Bartolomé, “High temperature finite-size effects in the magnetic properties of Ni nanowires,” *Journal of Applied Physics*, vol. 112, no. 7, pp. –, 2012.
- [34] L. Sun, P. C. Searson, and C. L. Chien, “Finite-size effects in nickel nanowire arrays,” *Phys. Rev. B*, vol. 61, pp. R6463–R6466, 2000.
- [35] S. Kawai and R. Ueda, “Magnetic Properties of Anodic Oxide Coatings on Aluminum Containing Electrodeposited Co and Co-Ni,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 122, no. 1, pp. 32–36, 1975.
- [36] H. Masuda and K. Fukuda, “Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina,” *Science*, vol. 268, no. 5216, pp. 1466–1468, 1995.
- [37] R. Ferré, K. Ounadjela, J. M. George, L. Piraux, and S. Dubois, “Magnetization processes in nickel and cobalt electrodeposited nanowires,” *Phys. Rev. B*, vol. 56, pp. 14066–14075, 1997.
- [38] P. Paulus, F. Luis, M. Kröll, G. Schmid, and L. de Jongh, “Low-temperature study of the magnetization reversal and magnetic anisotropy of Fe, Ni, and Co nanowires,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 224, no. 2, pp. 180 – 196, 2001.
- [39] H. Zhu, S. Yang, G. Ni, S. Tang, and Y. Du, “Fabrication and magnetic properties of Fe₁₄Ni₈₆ alloy nanowire array,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 13, no. 8, p. 1727, 2001.
- [40] Y. Huang, H. Okumura, G. Hadjipanayis, and D. Weller, “CoPt and FePt nanowires by electrodeposition,” *Journal of applied physics*, vol. 91, no. 10, pp. 6869–6871, 2002.
- [41] G. Ji, S. Tang, B. Gu, and Y. Du, “Ordered Co₄₈Pb₅₂ nanowire arrays electrodeposited in the porous anodic alumina oxide template with enhanced coercivity,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 26, pp. 8862–8865, 2004.

- [42] L. Piraux, K. Renard, R. Guillemet, S. Mátéfi-Tempfli, M. Mátéfi-Tempfli, V. A. Antohe, S. Fusil, K. Bouzehouane, and V. Cros, “Template-grown NiFe/Cu/NiFe nanowires for spin transfer devices,” *Nano letters*, vol. 7, no. 9, pp. 2563–2567, 2007.
- [43] S. Da Col, M. Darques, O. Fruchart, and L. Cagnon, “Reduction of magnetostatic interactions in self-organized arrays of nickel nanowires using atomic layer deposition,” *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 11, p. 112501, 2011.
- [44] T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, G. Kastle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. Black, M. Tuominen, and T. Russell, “Ultrahigh-density nanowire arrays grown in self-assembled diblock copolymer templates,” *Science*, vol. 290, no. 5499, pp. 2126–2129, 2000.
- [45] N. Liakakos, T. Blon, C. Achkar, V. Vilar, B. Cormary, R. P. Tan, O. Benamara, G. Chaboussant, F. Ott, B. Warot-Fonrose, *et al.*, “Solution Epitaxial Growth of Cobalt Nanowires on Crystalline Substrates for Data Storage Densities beyond 1 Tbit/in²,” *Nano letters*, vol. 14, no. 6, pp. 3481–3486, 2014.
- [46] A. Fernández-Pacheco, J. De Teresa, R. Córdoba, and M. R. Ibarra, “Magnetotransport properties of high-quality cobalt nanowires grown by focused-electron-beam-induced deposition,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 42, no. 5, p. 055005, 2009.
- [47] L. Serrano-Ramon, R. Cordoba, L. A. Rodriguez, C. Magen, E. Snoeck, C. Gatel, I. Serrano, M. R. Ibarra, and J. M. De Teresa, “Ultrasmall functional ferromagnetic nanostructures grown by focused electron-beam-induced deposition,” *ACS nano*, vol. 5, no. 10, pp. 7781–7787, 2011.
- [48] S. Arora, B. J. O’Dowd, B. Ballesteros, P. Gambardella, and I. Shvets, “Magnetic properties of planar nanowire arrays of Co fabricated on oxidized step-bunched silicon templates,” *Nanotechnology*, vol. 23, no. 23, p. 235702, 2012.
- [49] M. Garel, D. Babonneau, A. Boule, F. Pailloux, A. Coati, Y. Garreau, A. Y. Ramos, and H. C. N. Tolentino, “Self-organized ultrathin FePt nanowires produced by glancing-angle ion-beam codeposition on rippled alumina surfaces,” *Nanoscale*, vol. 7, pp. 1437–1445, 2015.
- [50] O. Fruchart, M. Klaua, J. Barthel, and J. Kirschner, “Self-organized growth of nanosized vertical magnetic Co pillars on Au (111),” *Physical review letters*, vol. 83, no. 14, p. 2769, 1999.

- [51] M. Jamet, A. Barski, T. Devillers, V. Poydenot, R. Dujardin, P. Bayle-Guillevaud, J. Rothman, E. Bellet-Amalric, A. Marty, J. Cibert, *et al.*, “High-Curie-temperature ferromagnetism in self-organized $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ nanocolumns,” *Nature Materials*, vol. 5, no. 8, pp. 653–659, 2006.
- [52] H. Zheng, J. Wang, S. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. Shinde, S. Ogale, F. Bai, *et al.*, “Multiferroic $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ nanostructures,” *Science*, vol. 303, no. 5658, pp. 661–663, 2004.
- [53] F. Zavaliche, H. Zheng, L. Mohaddes-Ardabili, S. Yang, Q. Zhan, P. Shafer, E. Reilly, R. Chopdekar, Y. Jia, P. Wright, *et al.*, “Electric field-induced magnetization switching in epitaxial columnar nanostructures,” *Nano letters*, vol. 5, no. 9, pp. 1793–1796, 2005.
- [54] N. M. Aimon, D. H. Kim, H. K. Choi, and C. Ross, “Deposition of epitaxial $\text{BiFeO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites on (001) SrTiO_3 by combinatorial pulsed laser deposition,” *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 9, p. 092901, 2012.
- [55] H. Luo, H. Yang, S. A. Baily, O. Ugurlu, M. Jain, M. E. Hawley, T. M. McCleskey, A. K. Burrell, E. Bauer, L. Civale, *et al.*, “Self-assembled epitaxial nanocomposite $\text{BaTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ films prepared by polymer-assisted deposition,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no. 46, pp. 14132–14133, 2007.
- [56] Q. Zhan, R. Yu, S. Crane, H. Zheng, C. Kisielowski, and R. Ramesh, “Structure and interface chemistry of perovskite-spinel nanocomposite thin films,” *Applied physics letters*, vol. 89, no. 17, pp. 172902–172902, 2006.
- [57] I. Levin, J. Li, J. Slutsker, and A. L. Roytburd, “Design of self-assembled multiferroic nanostructures in epitaxial films,” *Advanced Materials*, vol. 18, no. 15, pp. 2044–2047, 2006.
- [58] Z. Bi, E. Weal, H. Luo, A. Chen, J. L. MacManus-Driscoll, Q. Jia, and H. Wang, “Microstructural and magnetic properties of $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)_{0.7}:(\text{Mn}_3\text{O}_4)_{0.3}$ nanocomposite thin films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 5, p. 054302, 2011.
- [59] B. Kang, H. Wang, J. MacManus-Driscoll, Y. Li, Q. Jia, I. Mihut, and J. Betts, “Low field magnetotransport properties of $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)_{0.5}:(\text{ZnO})_{0.5}$ nanocomposite films,” *Applied physics letters*, vol. 88, no. 19, pp. 192514–192514, 2006.
- [60] A. Chen, Z. Bi, C.-F. Tsai, J. Lee, Q. Su, X. Zhang, Q. Jia, J. L. MacManus-Driscoll, and H. Wang, “Tunable Low-Field Magnetoresistance in $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)_{0.5}:(\text{ZnO})_{0.5}$ Self-Assembled Vertically Aligned Nanocomposite Thin Films,” *Advanced Functional Materials*, vol. 21, no. 13, pp. 2423–2429, 2011.

- [61] H. Yang, H. Wang, G. Zou, M. Jain, N. Suvorova, D. Feldmann, P. Dowden, R. DePaula, J. MacManus-Driscoll, A. Taylor, *et al.*, “Leakage mechanisms of self-assembled $(\text{BiFeO}_3)_{0.5}:(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.5}$ nanocomposite films,” *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 14, pp. 142904–142904, 2008.
- [62] Z. Bi, J. H. Lee, H. Yang, Q. Jia, J. L. MacManus-Driscoll, and H. Wang, “Tunable lattice strain in vertically aligned nanocomposite $(\text{BiFeO}_3)_x:(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{1-x}$ thin films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 106, no. 9, p. 094309, 2009.
- [63] L. Li, L. Lu, Z. Wang, Y. Li, Y. Yao, D. Zhang, G. Yang, J. Yao, D. Viehland, and Y. Yang, “Anatomy of vertical heteroepitaxial interfaces reveals the memristive mechanism in $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-NaNbO}_3$ thin films,” *Scientific reports*, vol. 5, 2015.
- [64] H. K. Choi, N. M. Aimon, D. H. Kim, X. Y. Sun, J. Gwyther, I. Manners, and C. A. Ross, “Hierarchical Templating of a $\text{BiFeO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ Multiferroic Nanocomposite by a Triblock Terpolymer Film,” *ACS nano*, vol. 8, no. 9, pp. 9248–9254, 2014.
- [65] N. M. Aimon, H. K. Choi, X. Y. Sun, D. H. Kim, and C. A. Ross, “Templated self-assembly of functional oxide nanocomposites,” *Advanced Materials*, vol. 26, no. 19, pp. 3063–3067, 2014.
- [66] N. M. Aimon, D. H. Kim, X. Sun, and C. A. Ross, “Multiferroic behavior of templated $\text{BiFeO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ self-assembled nanocomposites,” *ACS applied materials & interfaces*, 2015.
- [67] C.-F. Tsai, J.-H. Lee, and H. Wang, “Microstructure and superconducting properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films incorporated with a self-assembled magnetic vertically aligned nanocomposite,” *Superconductor Science and Technology*, vol. 25, no. 7, p. 075016, 2012.
- [68] Q. Su, D. Yoon, A. Chen, F. Khatkhatay, A. Manthiram, and H. Wang, “Vertically aligned nanocomposite electrolytes with superior out-of-plane ionic conductivity for solid oxide fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 242, pp. 455–463, 2013.
- [69] L. Mohaddes-Ardabili, H. Zheng, S. Ogale, B. Hannoyer, W. Tian, J. Wang, S. Lofland, S. Shinde, T. Zhao, Y. Jia, *et al.*, “Self-assembled single-crystal ferromagnetic iron nanowires formed by decomposition,” *Nature materials*, vol. 3, no. 8, pp. 533–538, 2004.
- [70] X. Y. Sun, C. Zhang, N. M. Aimon, T. Goto, M. Onbasli, D. H. Kim, H. K. Choi, and C. Ross, “Combinatorial Pulsed Laser Deposition of Magnetic and Magneto-optical $\text{Sr}(\text{Ga}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_{0.34-0.40})\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite Films,” *ACS combinatorial science*, vol. 16, no. 11, pp. 640–646, 2014.

- [71] F. J. Bonilla, A. Novikova, F. Vidal, Y. Zheng, E. Fonda, D. Demaille, V. Schuler, A. Coati, A. Vlad, Y. Garreau, *et al.*, “Combinatorial growth and anisotropy control of self-assembled epitaxial ultrathin alloy nanowires,” *ACS nano*, vol. 7, no. 5, pp. 4022–4029, 2013.
- [72] D. H. Kim, X. Y. Sun, N. M. Aimon, J. J. Kim, M. J. Campion, H. L. Tuller, L. Kornblum, F. J. Walker, C. H. Ahn, and C. A. Ross, “A three component self-assembled epitaxial nanocomposite thin film,” *Advanced Functional Materials*, 2015.
- [73] L. Walizer, S. Lisenkov, and L. Bellaiche, “Finite-temperature properties of (Ba,Sr)TiO₃ systems from atomistic simulations,” *Physical Review B*, vol. 73, no. 14, p. 144105, 2006.
- [74] V. Shirokov, V. Torgashev, A. Bakirov, and V. Lemanov, “Concentration phase diagram of Ba_xSr_{1-x}TiO₃ solid solutions,” *Physical Review B*, vol. 73, no. 10, p. 104116, 2006.
- [75] F. Jona and G. Shirane, *Ferroelectric crystals*, vol. 1. Pergamon, 1962.
- [76] A. Taylor, “Lattice parameters of binary nickel cobalt alloys,” *Journal of the Institute of Metals*, vol. 77, no. 6, pp. 585–594, 1950.
- [77] T. Nishizawa and K. Ishida, “The Co-Ni (Cobalt-Nickel) system,” *Bulletin of alloy phase diagrams*, vol. 4, no. 4, pp. 390–395, 1983.
- [78] S. V. Pol, V. G. Pol, G. Seisenbaeva, V. G. Kessler, and A. Gedanken, “Stabilization of Metastable Face-Centered Cubic Cobalt and the Tetragonal Phase of Zirconia by a Carbon Shell : Reaction under Autogenic Pressure at Elevated Temperature of CoZr₂ (acac)₂ (OiPr)₈,” *Chemistry of materials*, vol. 16, no. 9, pp. 1793–1798, 2004.
- [79] F. Silly and M. R. Castell, “Self-assembled supported Co nanocrystals : The adhesion energy of face-centered-cubic Co on SrTiO₃ (001)-(2× 2),” *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 5, pp. 053106–053106, 2005.
- [80] Y. Girard, G. Baudot, V. Repain, S. Rohart, S. Rousset, A. Coati, and Y. Garreau, “Structural modifications of Co ultrathin films grown on Au (111) vicinal surfaces,” *Physical Review B*, vol. 72, no. 15, p. 155434, 2005.
- [81] G. J. Rijnders, G. Koster, D. H. Blank, and H. Rogalla, “In situ monitoring during pulsed laser deposition of complex oxides using reflection high energy electron diffraction under high oxygen pressure,” *Applied physics letters*, vol. 70, no. 14, pp. 1888–1890, 1997.

- [82] J. Klein, C. Höfener, L. Alff, and R. Gross, “In situ monitoring of the growth of oxide thin films at high oxygen pressure,” *Superconductor Science and Technology*, vol. 12, no. 11, p. 1023, 1999.
- [83] G. Koster, G. J. Rijnders, D. H. Blank, and H. Rogalla, “Imposed layer-by-layer growth by pulsed laser interval deposition,” *Applied physics letters*, vol. 74, no. 24, pp. 3729–3731, 1999.
- [84] K. Inumaru, T. Ohara, and S. Yamanaka, “Pulsed laser deposition of epitaxial titanium nitride on MgO (001) monitored by RHEED oscillation,” *Applied surface science*, vol. 158, no. 3, pp. 375–377, 2000.
- [85] S. Bauer, S. Lazarev, A. Molinari, A. Breitenstein, P. Leufke, R. Kruk, H. Hahn, and T. Baumbach, “The power of in situ pulsed laser deposition synchrotron characterization for the detection of domain formation during growth of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ on MgO,” *Journal of synchrotron radiation*, vol. 21, no. 2, pp. 386–394, 2014.
- [86] V. Vonk, S. Konings, L. Barthe, B. Gorges, and H. Graafsma, “Pulsed laser deposition chamber for in situ x-ray diffraction,” *Journal of synchrotron radiation*, vol. 12, no. 6, pp. 833–834, 2005.
- [87] V. Vonk, M. Huijben, K. Driessen, P. Tinnemans, A. Brinkman, S. Harkema, and H. Graafsma, “Interface structure of $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ at elevated temperatures studied in situ by synchrotron x-rays,” *Physical Review B*, vol. 75, no. 23, p. 235417, 2007.
- [88] J. Z. Tischler, G. Eres, B. C. Larson, C. M. Rouleau, P. Zschack, and D. H. Lowndes, “Nonequilibrium interlayer transport in pulsed laser deposition,” *Physical review letters*, vol. 96, no. 22, p. 226104, 2006.
- [89] M. Taylor and H. A. Atwater, “Monte Carlo simulations of epitaxial growth : comparison of pulsed laser deposition and molecular beam epitaxy,” *Applied surface science*, vol. 127, pp. 159–163, 1998.
- [90] Z. Duan-Ming, G. Li, Y. Bo-Ming, and L. Zhi-Hua, “Monte Carlo simulation of growth of thin film prepared by pulsed laser,” *Chinese physics letters*, vol. 20, no. 2, p. 263, 2003.
- [91] R.-Q. Zhang, X.-H. Xu, S.-Y. Zhang, and G. A. Gehring, “Monte Carlo simulation of growth of binary bcc structured layers,” *Physical Review B*, vol. 78, no. 7, p. 075419, 2008.
- [92] J. Jacobsen, B. H. Cooper, and J. P. Sethna, “Simulations of energetic beam deposition : From picoseconds to seconds,” *Phys. Rev. B*, vol. 58, pp. 15847–15865, 1998.

- [93] J. M. Pomeroy, J. Jacobsen, C. C. Hill, B. H. Cooper, and J. P. Sethna, "Kinetic Monte Carlo—molecular dynamics investigations of hyperthermal copper deposition on Cu (111)," *Physical Review B*, vol. 66, no. 23, p. 235412, 2002.
- [94] N. Negulyaev, V. Stepanyuk, P. Bruno, L. Diekhöner, P. Wahl, and K. Kern, "Bi-layer growth of nanoscale Co islands on Cu (111)," *Physical Review B*, vol. 77, no. 12, p. 125437, 2008.
- [95] Y. Yang, X. Zhou, R. Johnson, and H. Wadley, "Monte Carlo simulation of hyperthermal physical vapor deposition," *Acta materialia*, vol. 49, no. 16, pp. 3321–3332, 2001.
- [96] E. Vasco and J. Sacedon, "Role of cluster transient mobility in pulsed laser deposition-type growth kinetics," *Physical review letters*, vol. 98, no. 3, p. 036104, 2007.
- [97] A. Barato, H. Hinrichsen, and D. Wolf, "Rate equations and scaling in pulsed laser deposition," *Physical Review E*, vol. 77, no. 4, p. 041607, 2008.
- [98] B. Hinnemann, H. Hinrichsen, and D. E. Wolf, "Unusual scaling for pulsed laser deposition," *Physical review letters*, vol. 87, no. 13, p. 135701, 2001.
- [99] H. Zheng, F. Straub, Q. Zhan, P.-L. Yang, W.-K. Hsieh, F. Zavaliche, Y.-H. Chu, U. Dahmen, and R. Ramesh, "Self-Assembled Growth of $\text{BiFeO}_3\text{--CoFe}_2\text{O}_4$ Nanostructures," *Advanced Materials*, vol. 18, no. 20, pp. 2747–2752, 2006.
- [100] A. Chen, Z. Bi, H. Hazariwala, X. Zhang, Q. Su, L. Chen, Q. Jia, J. L. MacManus-Driscoll, and H. Wang, "Microstructure, magnetic, and low-field magnetotransport properties of self-assembled $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)_{0.5}:(\text{CeO}_2)_{0.5}$ vertically aligned nanocomposite thin films," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 31, p. 315712, 2011.
- [101] I. Mouton, E. Talbot, C. Pareige, R. Lardé, and D. Blavette, "The early stage of formation of self-organized nanocolumns in thin films : Monte Carlo simulations versus atomic-scale observations in Ge-Mn," *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 5, p. 053515, 2014.
- [102] S. Zheng, W. Zhu, Y. F. Gao, G. M. Stocks, and Z. Zhang, "Kinetic monte carlo simulations of nanocolumn formation in two-component epitaxial growth," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 7, pp. –, 2010.
- [103] A. Bortz, M. Kalos, and J. Lebowitz, "New algorithm for monte-carlo simulation of ising spin systems," *Journal of computational physics*, vol. 17, no. 1, pp. 10–18, 1975.

- [104] S. Clarke, M. Wilby, and D. Vvedensky, "Theory of homoepitaxy on Si(001) .1. Kinetics during growth," *Surface Science*, vol. 255, no. 1-2, pp. 91–110, 1991.
- [105] R. Marcelin *Annales de physique*, vol. 4, p. 121, 1911.
- [106] E. Wigner *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. B 9, p. 203, 1932.
- [107] H. Eyring *Journal of Chemical Physics*, vol. 3, p. 107, 1935.
- [108] A. F. Voter, "Introduction to the kinetic monte carlo method," in *Radiation Effects in Solids*, pp. 1–23, Springer, 2007.
- [109] M. R. So, A. F. Voter, *et al.*, "Temperature-accelerated dynamics for simulation of infrequent events," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, no. 21, pp. 9599–9606, 2000.
- [110] J. F. Lutsko, N. González-Segredo, M. A. Durán-Olivencia, D. Maes, A. E. S. Van Driessche, and M. Sleutel, "Crystal growth cessation revisited : The physical basis of step pinning," *Crystal Growth & Design*, vol. 14, no. 11, pp. 6129–6134, 2014.
- [111] L. Doeswijk, G. Rijnders, and D. Blank, "Pulsed laser deposition : metal versus oxide ablation," *Applied Physics A*, vol. 78, no. 3, pp. 263–268, 2004.
- [112] X. D. Zhu, W. Si, X. X. Xi, and Q. Jiang, "Oxidation kinetics in SrTiO₃ homoepitaxy on SrTiO₃(001)," *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 4, pp. 460–462, 2001.
- [113] Z. Zhu, X. Zheng, and W. Li, "Multilayer growth of BaTiO₃ thin films via pulsed laser deposition : An energy-dependent kinetic Monte Carlo simulation ," *Applied Surface Science*, vol. 256, no. 20, pp. 5876 – 5881, 2010.
- [114] G. Yu, J. Zhu, W. Lu, and D. Xiao, "The algorithm of Monte Carlo growth simulation of PbTiO₃ thin film ," *Materials & Design*, vol. 27, no. 8, pp. 710 – 714, 2006.
- [115] Q. Zhang, J. Zhu, J. Tan, G. Yu, J. Wu, J. Zhu, and D. Xiao, "Monte Carlo simulation of the growth of SrTiO₃ thin film with molecular source," *Vacuum*, vol. 81, no. 4, pp. 539 – 544, 2006.
- [116] M. Suewattana, H. Krakauer, and S. Zhang, "Kinetic Monte Carlo simulations of crystal growth in ferroelectric alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 224101, 2005.
- [117] R. Wagner and W. Ellis, *Vapor-liquid-solid mechanism of crystal growth and its application to silicon*. Bell Telephone Laboratories, 1965.

- [118] Y. Wu and P. Yang, "Direct observation of vapor-liquid-solid nanowire growth," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, no. 13, pp. 3165–3166, 2001.
- [119] H. Mehl, O. Biham, I. Furman, and M. Karimi, "Models for adatom diffusion on fcc (001) metal surfaces," *Phys. Rev. B*, vol. 60, pp. 2106–2116, 1999.
- [120] J. Merikoski, I. Vattulainen, J. Heinonen, and T. Ala-Nissila, "Effect of kinks and concerted diffusion mechanisms on mass transport and growth on stepped metal surfaces," *Surface Science*, vol. 387, no. 1–3, pp. 167 – 182, 1997.
- [121] R. T. Tung and W. R. Graham, "Single atom self-diffusion on nickel surfaces," *Surface Science*, vol. 97, no. 1, pp. 73 – 87, 1980.
- [122] Y. Dong, S. Wang, Y. Mi, Y. Feng, and A. Huan, "First-principles studies on initial growth of Ni on MgO(001) surface," *Surface Science*, vol. 600, no. 10, pp. 2154 – 2162, 2006.
- [123] L. Xu and G. Henkelman, "Calculations of Ca adsorption on a MgO(100) surface : Determination of the binding sites and growth mode," *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 205404, 2008.
- [124] G. Pacchioni and N. Rösch, "Supported nickel and copper clusters on MgO(100) : A first-principles calculation on the metal/oxide interface," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 104, no. 18, pp. 7329–7337, 1996.
- [125] F. Silly and M. R. Castell, "Self-assembled supported Co nanocrystals : The adhesion energy of face-centered-cubic Co on SrTiO₃(001)," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 5, p. 0, 2005.
- [126] J. Sun, C. Wu, F. Silly, A. A. Koos, F. Dillon, N. Grobert, and M. R. Castell, "Controlled growth of Ni nanocrystals on SrTiO₃ and their application in the catalytic synthesis of carbon nanotubes," *Chemical Communications*, vol. 49, no. 36, pp. 3748–3750, 2013.
- [127] Y. Li, S. Jiang, Y. Zhang, X. Deng, and X. Wei, "Surface diffusion during layer growth of SrTiO₃ films with pulsed laser molecular beam epitaxy," *Journal of Crystal Growth*, vol. 278, no. 1–4, pp. 629 – 632, 2005. 13th International Conference on Molecular Beam Epitaxy.
- [128] M. Lippmaa, N. Nakagawa, M. Kawasaki, S. Ohashi, and H. Koinuma, "Growth mode mapping of SrTiO₃ epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 17, pp. 2439–2441, 2000.

- [129] M. Hong, J. L. Wohlwend, R. K. Behera, S. R. Phillpot, S. B. Sinnott, and B. P. Uberuaga, "Surface diffusion on SrTiO_3 (100) : A temperature accelerated dynamics and first principles study," *Surface Science*, vol. 617, no. 0, pp. 237 – 241, 2013.
- [130] D. H. Kim, N. M. Aimon, X. Sun, and C. A. Ross, "Compositionally modulated magnetic epitaxial spinel/perovskite nanocomposite thin films," *Advanced Functional Materials*, vol. 24, no. 16, pp. 2334–2342, 2014.
- [131] A. Chen, Z. Bi, Q. Jia, J. L. MacManus-Driscoll, and H. Wang, "Microstructure, vertical strain control and tunable functionalities in self-assembled, vertically aligned nanocomposite thin films," *Acta Materialia*, vol. 61, no. 8, pp. 2783 – 2792, 2013.
- [132] M. Bott, M. Hohage, M. Morgenstern, T. Michely, and G. Comsa, "New approach for determination of diffusion parameters of adatoms," *Physical review letters*, vol. 76, no. 8, p. 1304, 1996.
- [133] D. Pergolesi, M. Fronzi, E. Fabbri, A. Tebano, and E. Traversa, "Growth mechanisms of ceria-and zirconia-based epitaxial thin films and hetero-structures grown by pulsed laser deposition," *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, vol. 2, no. 1, pp. 1–9, 2013.
- [134] J. L. MacNanus-Driscoll, P. Zerrer, H. Wang, H. Yang, J. Yoon, A. Fouchet, R. Yu, M. G. Blamire, and Q. Jia, "Strain control and spontaneous phase ordering in vertical nanocomposite heteroepitaxial thin films," *Nature materials*, vol. 7, no. 4, pp. 314–320, 2008.
- [135] W. Zhang, J. Jian, A. Chen, L. Jiao, F. Khatkhatay, L. Li, F. Chu, Q. Jia, J. L. MacManus-Driscoll, and H. Wang, "Strain relaxation and enhanced perpendicular magnetic anisotropy in BiFeO_3 : CoFe_2O_4 vertically aligned nanocomposite thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 6, pp. –, 2014.
- [136] N. M. Aimon, D. Hun Kim, H. Kyoong Choi, and C. A. Ross, "Deposition of epitaxial $\text{BiFeO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites on (001) SrTiO_3 by combinatorial pulsed laser deposition," *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 9, pp. –, 2012.
- [137] D. H. Kim, N. M. Aimon, and C. A. Ross, "Self-assembled growth and magnetic properties of a BiFeO_3 - MgFe_2O_4 nanocomposite prepared by pulsed laser deposition," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 17, pp. –, 2013.
- [138] W. Zhang, A. Chen, Z. Bi, Q. Jia, J. L. MacManus-Driscoll, and H. Wang, "Interfacial coupling in heteroepitaxial vertically aligned nanocomposite thin films : From

- lateral to vertical control,” *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 18, no. 1, pp. 6 – 18, 2014.
- [139] J. Narayan and B. C. Larson, “Domain epitaxy : A unified paradigm for thin film growth,” *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 1, pp. 278–285, 2003.
- [140] L. A. Girifalco and V. G. Weizer, “Application of the Morse potential function to cubic metals,” *Physical Review*, vol. 114, no. 3, p. 687, 1959.
- [141] J. Frenkel and T. Kontorova, “On the theory of plastic deformation and twinning,” *Izv. Akad. Nauk, Ser. Fiz.*, vol. 1, pp. 137–149, 1939.
- [142] O. Caha, A. Dubroka, J. Humlicek, V. Holy, H. Steiner, M. Ul-Hassan, J. Sanchez-Barriga, O. Rader, T. Stanislavchuk, A. A. Sirenko, *et al.*, “Growth, structure, and electronic properties of epitaxial bismuth telluride topological insulator films on BaF₂ (111) substrates,” *Crystal Growth & Design*, vol. 13, no. 8, pp. 3365–3373, 2013.
- [143] V. Holý, J. Kuběna, E. Abramof, K. Lischka, A. Pesek, and E. Koppensteiner, “X-ray double and triple crystal diffractometry of mosaic structure in heteroepitaxial layers,” *Journal of applied physics*, vol. 74, no. 3, pp. 1736–1743, 1993.
- [144] V. Kaganer, R. Köhler, M. Schmidbauer, R. Opitz, and B. Jenichen, “X-ray diffraction peaks due to misfit dislocations in heteroepitaxial structures,” *Physical Review B*, vol. 55, no. 3, p. 1793, 1997.
- [145] V. Holý, J. Li, G. Bauer, F. Schäffler, and H.-J. Herzog, “Diffuse x-ray scattering from misfit dislocations in SiGe epitaxial layers with graded Ge content,” *Journal of applied physics*, vol. 78, no. 8, pp. 5013–5021, 1995.
- [146] A. Y. Babkevich, R. Cowley, N. Mason, S. Sandiford, and A. Stunault, “X-ray scattering from epitaxial GaSb/InAs thin films below and above the critical thickness,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 14, no. 30, p. 7101, 2002.
- [147] D. J. Sellmyer, M. Zheng, and R. Skomski, “Magnetism of Fe, Co and Ni nanowires in self-assembled arrays,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 13, no. 25, p. R433, 2001.
- [148] R. Skomski, “Exact nucleation modes in arrays of magnetic particles,” *Journal of Applied Physics*, vol. 91, no. 10, pp. 7053–7055, 2002.
- [149] R. Hertel, “Micromagnetic simulations of magnetostatically coupled nickel nanowires,” *Journal of Applied Physics*, vol. 90, no. 11, pp. 5752–5758, 2001.

- [150] P. N. Loxley, "Rate of magnetization reversal due to nucleation of soliton-antisoliton pairs at point-like defects," *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 144424, 2008.
- [151] G. S. Beach, C. Nistor, C. Knutson, M. Tsoi, and J. L. Erskine, "Dynamics of field-driven domain-wall propagation in ferromagnetic nanowires," *Nature materials*, vol. 4, no. 10, pp. 741–744, 2005.
- [152] A. Thiaville, Y. Nakatani, J. Miltat, and Y. Suzuki, "Micromagnetic understanding of current-driven domain wall motion in patterned nanowires," *Europhys. Lett.*, vol. 69, no. 6, p. 990, 2005.
- [153] M. Hayashi, L. Thomas, Y. B. Bazaliy, C. Rettner, R. Moriya, X. Jiang, and S. S. P. Parkin, "Influence of current on field-driven domain wall motion in permalloy nanowires from time resolved measurements of anisotropic magnetoresistance," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, p. 197207, 2006.
- [154] S.-W. Jung, W. Kim, T.-D. Lee, K.-J. Lee, and H.-W. Lee, "Current-induced domain wall motion in a nanowire with perpendicular magnetic anisotropy," *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 20, pp. –, 2008.
- [155] I. M. Miron, T. Moore, H. Szambolics, L. D. Buda-Prejbeanu, S. Auffret, B. Rodmacq, S. Pizzini, J. Vogel, M. Bonfim, A. Schuhl, *et al.*, "Fast current-induced domain-wall motion controlled by the Rashba effect," *Nature Materials*, vol. 10, no. 6, pp. 419–423, 2011.
- [156] N. Vernier, D. A. Allwood, D. Atkinson, M. D. Cooke, and R. P. Cowburn, "Domain wall propagation in magnetic nanowires by spin-polarized current injection," *Europhys. Lett.*, vol. 65, no. 4, p. 526, 2004.
- [157] F. Zighem, T. Maurer, F. Ott, and G. Chaboussant, "Dipolar interactions in arrays of ferromagnetic nanowires : a micromagnetic study," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 1, p. 013910, 2011.
- [158] L. Clime, P. Ciureanu, and A. Yelon, "Magnetostatic interactions in dense nanowire arrays," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 297, no. 1, pp. 60 – 70, 2006.
- [159] R. Skomski, *Simple Models of Magnetism*. Oxford Graduate Texts, OUP Oxford, 2008.
- [160] J. A. Osborn, "Demagnetizing factors of the general ellipsoid," *Phys. Rev.*, vol. 67, pp. 351–357, 1945.

- [161] S. Kadowaki and M. Takahashi, “Magnetocrystalline Anisotropy of Nickel-Cobalt Alloys,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 38, no. 6, pp. 1612–1619, 1975.
- [162] H. J. Leamy and H. Warlimont, “The Elastic Behaviour of Ni-Co Alloys,” *Physica Status Solidi (b)*, vol. 37, no. 2, pp. 523–534, 1970.
- [163] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, “A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 240, no. 826, pp. 599–642, 1948.
- [164] R. McMichael and M. Donahue, “Head to head domain wall structures in thin magnetic strips,” *Magnetics, IEEE Transactions on*, vol. 33, no. 5, pp. 4167–4169, 1997.
- [165] R. Hertel, “Computational micromagnetism of magnetization processes in nickel nanowires,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 249, no. 1–2, pp. 251 – 256, 2002. International Workshop on Magnetic Wires.
- [166] H. Forster, T. Schrefl, D. Suess, W. Scholz, V. Tsiantos, R. Dittrich, and J. Fidler, “Domain wall motion in nanowires using moving grids (invited),” *Journal of Applied Physics*, vol. 91, no. 10, pp. 6914–6919, 2002.
- [167] S. Jamet, N. Rougemaille, J.-C. Toussaint, and O. Fruchart, “Head-to-head domain walls in one-dimensional nanostructures : an extended phase diagram ranging from strips to cylindrical wires,” *arXiv preprint arXiv :1412.0679*, 2014.
- [168] R. Wieser, U. Nowak, and K. D. Usadel, “Domain wall mobility in nanowires : Transverse versus vortex walls,” *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 064401, 2004.
- [169] T. Fischbacher, M. Franchin, G. Bordignon, and H. Fangohr, “A systematic approach to multiphysics extensions of finite-element-based micromagnetic simulations : Nmag,” *Magnetics, IEEE Transactions on*, vol. 43, no. 6, pp. 2896–2898, 2007.
- [170] M. Donahue and D. Porter, *OOMMF User’s Guide, Version 1.0*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA, 1999.
- [171] L. Néel, “Théorie du traînage magnétique des substances massives dans le domaine de Rayleigh,” *J. Phys. Radium*, vol. 11, no. 2, pp. 49–61, 1950.
- [172] W. F. Brown, “Thermal fluctuations of a single-domain particle,” *Phys. Rev.*, vol. 130, pp. 1677–1686, 1963.

- [173] R. Skomski, R. D. Kirby, and D. J. Sellmyer, "Activation entropy, activation energy, and magnetic viscosity," *Journal of applied physics*, vol. 85, no. 8, pp. 5069–5071, 1999.
- [174] F. Sacchetti, P. Bosi, F. Dupré, G. Frollani, F. Menzinger, and M. C. Spinelli, "Observation of precursory phonons of an F.C.C.-H.C.P. transition," *physica status solidi (b)*, vol. 86, no. 1, pp. 77–81, 1978.
- [175] Q. Meng, S. Guo, X. Zhao, and S. Veintemillas-Verdaguer, "Bulk metastable cobalt in fcc crystal structure," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 580, no. 0, pp. 187 – 190, 2013.
- [176] R. N. Grass and W. J. Stark, "Gas phase synthesis of fcc-cobalt nanoparticles," *Journal of materials chemistry*, vol. 16, no. 19, pp. 1825–1830, 2006.
- [177] K. M. Nam, J. H. Shim, H. Ki, S.-I. Choi, G. Lee, J. K. Jang, Y. Jo, M.-H. Jung, H. Song, and J. T. Park, "Single-crystalline hollow face-centered-cubic cobalt nanoparticles from solid face-centered-cubic cobalt oxide nanoparticles," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, no. 49, pp. 9504–9508, 2008.
- [178] S. Takeuchi and T. Honma, "Studies on the β - ϵ transformation in cobalt-nickel alloys. i : Propagation process of the transformation," 1957.
- [179] Y. Liu, H. Yang, Y. Liu, B. Jiang, J. Ding, and R. Woodward, "Thermally induced fcc-hcp martensitic transformation in Co–Ni," *Acta Materialia*, vol. 53, no. 13, pp. 3625 – 3634, 2005.
- [180] P. Gaunt and J. Christian, "The cubic-hexagonal transformation in single crystals of cobalt and cobalt-nickel alloys," *Acta Metallurgica*, vol. 7, no. 8, pp. 529 – 533, 1959.
- [181] Y. Liu, H. Yang, G. Tan, S. Miyazaki, B. Jiang, and Y. Liu, "Stress-induced {FCC} - {HCP} martensitic transformation in CoNi," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 368, no. 1–2, pp. 157 – 163, 2004.
- [182] J. Smit and H. Beljers, "Ferromagnetic resonance absorption in BaFe₁₂O₁₉, a highly anisotropic crystal," *Philips Res. Rep*, vol. 10, no. 113, p. 31, 1955.
- [183] R. Lavrijsen, J.-H. Lee, A. Fernández-Pacheco, D. C. Petit, R. Mansell, and R. P. Cowburn, "Magnetic ratchet for three-dimensional spintronic memory and logic," *Nature*, vol. 493, no. 7434, pp. 647–650, 2013.
- [184] H. Kronmüller and D. Goll, "Micromagnetic theory of the pinning of domain walls at phase boundaries," *Physica B : Condensed Matter*, vol. 319, no. 1, pp. 122–126, 2002.

- [185] H. Kronmüller and D. Goll, “Pinning of domain walls in composite particles,” *Physica B : Condensed Matter*, vol. 403, no. 2, pp. 237–241, 2008.
- [186] D. Goll, S. Macke, and H. Kronmüller, “Exchange coupled composite layers for magnetic recording,” *Physica B : Condensed Matter*, vol. 403, no. 2, pp. 338–341, 2008.
- [187] R. Skomski, T. A. George, and D. J. Sellmyer, “Nucleation and wall motion in graded media,” *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 7, p. 07F531, 2008.
- [188] D. Goll, A. Breitling, L. Gu, P. Van Aken, and W. Sigle, “Experimental realization of graded L_{10} -FePt/Fe composite media with perpendicular magnetization,” *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 8, p. 083903, 2008.
- [189] Y. Labaye, L. Berger, and J. Coey, “Domain walls in ferromagnetic nanoconstriction,” *Journal of Applied Physics*, vol. 91, no. 8, pp. 5341–5346, 2002.
- [190] D. Petit, A.-V. Jausovec, D. Read, and R. P. Cowburn, “Domain wall pinning and potential landscapes created by constrictions and protrusions in ferromagnetic nanowires,” *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 11, p. 114307, 2008.
- [191] M. S. Salem, P. Sergelius, R. M. Corona, J. Escrig, D. Görlitz, and K. Nielsch, “Magnetic properties of cylindrical diameter modulated $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ nanowires : interaction and coercive fields,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 9, pp. 3941–3947, 2013.
- [192] F. J. Bonilla, *Nanofils ferromagnétiques auto-assemblés de Co, Ni et d’alliages CoNi : croissance, structure et propriétés magnétiques*. PhD thesis, 2013. Thèse de doctorat dirigée par Zheng, Yunlin et Vidal, Franck Physique et Chimie des Matériaux Paris 6 2013.
- [193] O. Robach, Y. Garreau, K. Aïd, and M. B. Véron-Jolliot, “Corrections for surface X-ray diffraction measurements using the Z -axis geometry : finite size effects in direct and reciprocal space,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 33, no. 4, pp. 1006–1018, 2000.
- [194] L. Reimer and H. Kohl, *Transmission electron microscopy : physics of image formation*, vol. 36. Springer Science & Business Media, 2008.